

# ANALYTICA CHIMICA ACTA

UNIVERSITY OF HAWAII  
LIBRARY  
MAR 14 '56

*International monthly dealing with every branch of analytical chemistry*  
*Revue mensuelle internationale consacrée à tous les domaines de la chimie analytique*  
*Internationale Monatsschrift für alle Gebiete der analytischen Chemie*

Organe Officiel de la Section de Chimie Analytique de l'Union Internationale  
de Chimie pure et appliquée

Appointed to publish the official communications  
issued by the Section of Analytical Chemistry of the International Union  
of Pure and Applied Chemistry

*Editor*

PAUL-E. WENGER (*Geneva*)

*Assistant Editors*

R. BELCHER, *Birmingham*  
F. BURRIEL-MARTÍ, *Madrid*  
G. CHARLOT, *Paris*  
C. DUVAL, *Paris*  
F. FEIGL, *Rio de Janeiro*  
W. FISCHER, *Hannover*  
R. FLATT, *Lausanne*  
J. GILLIS, *Gand*  
G. GORBACH, *Graz*  
J. HEYROVSKY, *Prague*

M. JEAN, *Paris*  
C. J. VAN NIEUWENBURG, *Delft*  
H. A. J. PIETERS, *Geleen*  
F. REIMERS, *Copenhagen*  
E. B. SANDELL, *Minneapolis*  
A. A. SMALES, *Harwell*  
N. STRAFFORD, *Manchester*  
A. TISELIUS, *Uppsala*  
P. W. WEST, *Baton Rouge*  
J. H. YOE, *Charlottesville*



ELSEVIER PUBLISHING COMPANY  
AMSTERDAM HOUSTON LONDON NEW YORK

*Anal. Chim. Acta*, Vol. 14, No. 1, p. 1—96, January (1956)

## IMPORTANT ANNOUNCEMENT TO AUTHORS

In order to avoid any inconvenience to authors and to the Editorial staff, we have decided to reproduce here the principal rules that we are obliged to apply to the editing of our journal.

1. The Editorial staff accepts all articles that fall into the fields of analytical chemistry, on condition that they show the character of a serious study that has not been published or offered elsewhere. However, it is not responsible for the results given by the authors. It will refuse articles that do not justify themselves scientifically.

2. The authors are requested to check their manuscripts with regard to language and to apply the correct nomenclature to formulae and equations. Furthermore, the Editorial staff strongly recommends that the authors set out their articles in such a form that the information can be directly used to put the methods proposed into practice.

3. The manuscripts should be composed in English, French or German. They should be typed (on one side of the paper), if possible without scratching-outs, with a spacing sufficient for any corrections that may have to be made.

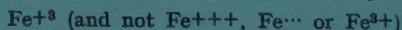
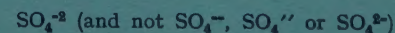
4. The manuscripts should have brief summaries. As a general rule, the manuscript should be subdivided into several sections (Introduction, Experimental results, Discussion, etc.). Historical notes should be as brief as possible. Some parts of the text can be set in small type (e.g., descriptions of methods).

Figures should be sent together with the manuscript but they must not be drawn on or glued to the pages of the manuscript. The legends, however, should be included in the text. The inscriptions incorporated in the figures should be made in pencil or on transparent paper. For the lay-out of figures and legends, the authors are requested to consult previous publications of *Anal. Chim. Acta*.

6. References should be presented in the sequence usually allowed by the journal, and the abbreviations of journals should conform to those adopted by *Chemical Abstracts* (see Vol. 45 (1951) pp. I-CCLV).

7. The authors are requested to use the following abbreviations: mg, g, ml, l, mm, cm, m, etc.

8. Valencies should be expressed as follows:  $A^{-n}$ ,  $B^{+n}$ , for example



9. The corrected proofs should be returned to the Editor within 8 days after the receipt of the said proofs.

10. Authors will receive 25 reprints of their articles free of charge. Additional copies can be ordered according to the conditions stated on the order form sent with the proof.

P.-E. Wenger, Editor-in-Chief  
Elsevier Publishing Company, Publishers



## ÉTUDE DE LA PHÉNYL-2 OXINE ET DE SES CHÉLATES

## I. CONSTANTES DE DISSOCIATION DE LA PHÉNYL-2 OXINE

par

GEORGES BOCQUET ET RENÉ A. PÂRIS

*Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté des Sciences de Lyon (France)*

Des valeurs des constantes d'ionisation

$$K_1 = \frac{[\text{HPhOx}] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{PhOx}^+]} \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{PhOx}^-] [\text{H}^+]}{[\text{HPhOx}]}$$

Les constantes de la phényl-2 oxine (HPhOx) ont été obtenues par potentiométrie et par spectrophotométrie. Etant donnée la faible solubilité du réactif dans l'eau<sup>1</sup>, les mesures ont été faites sur des solutions hydroalcooliques. La présence d'alcool dans le milieu a une influence marquée sur la dissociation: les valeurs obtenues n'ont donc de signification que pour le milieu considéré.

## MÉTHODES

1. La méthode potentiométrique consiste à suivre la variation du pH en fonction du volume de base (ou d'acide) ajouté à une solution acide (ou basique) du composé étudié. La neutralisation d'une forme ionique se traduit sur la courbe par la présence d'un "palier" compris entre deux "sauts" de pH; en première approximation le pK est égal au pH au point de demi-neutralisation.

2. La méthode spectrophotométrique d'après STENSTRÖM ET GOLDSMITH<sup>2</sup> consiste à construire la courbe représentant en fonction du pH, le coefficient d'extinction à une longueur d'onde convenablement choisie, et à déterminer graphiquement le point où l'extinction est la moyenne de ses valeurs en milieu neutre et en milieu fortement acide (ou basique). En un tel point le pH est égal, en première approximation, au pK cherché.

## INFLUENCE DE L'ALCOOL SUR LA DISSOCIATION DE L'OXINE

Pour mettre en évidence l'effet de la présence d'une certaine teneur d'alcool dans le milieu sur les constantes d'ionisation, nous avons tracé, avec l'oxine, les courbes potentiométriques de la Fig. 1: l'une en milieu aqueux, l'autre en milieu hydroalcoolique

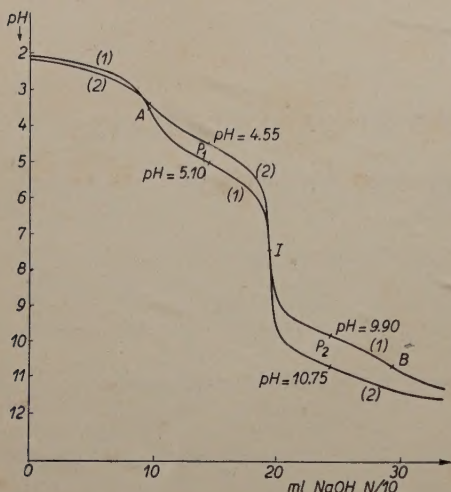


Fig. 1. Courbes de neutralisation de l'oxine. Temp. = 20° C.  
 Courbe (1) : milieu aqueux.  
 Courbe (2) : milieu hydroalcoolique 45° G.L.

à 45° G.L., les autres conditions étant identiques ( $10^{-3}$  mole d'oxine; volume initial 80 ml; HCl N/40). Les points d'inflexion A, I et B correspondent aux sauts de pH;  $P_1$  et  $P_2$  sont les points de demi-neutralisation.

Ces courbes fournissent les valeurs suivantes des constantes de l'oxine:

milieu aqueux :

$$pK_1 = 5.10$$

$$pK_2 = 9.90$$

milieu hydroalcoolique:

$$pK_1 = 4.55$$

$$pK_2 = 10.75$$

On voit que l'addition d'alcool fait subir à l'oxine un très net recul d'ionisation, aussi bien du côté acide que du côté basique.

#### CONSTANTES DE DISSOCIATION DE LA PHÉNYL-2 OXINE

##### A - Méthode potentiométrique (milieu hydroalcoolique 45° G.L.)

La courbe 3 de la Fig. 2 a été obtenue dans des conditions analogues à la courbe 2 de la Fig. 1: seule diffère la concentration du réactif ( $5 \cdot 10^{-4}$  mole de phényl-2 oxine au lieu de  $10^{-3}$  mole

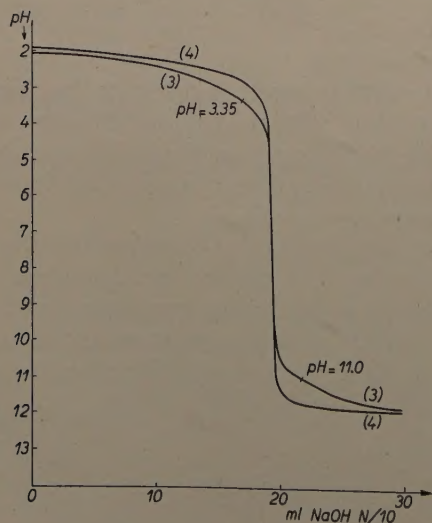


Fig. 2. Courbes de neutralisation en milieu hydroalcoolique à 45° G.L. Temp. = 17° C.  
 Courbe (3) : Avec phényloxine.  
 Courbe (4) : Sans "

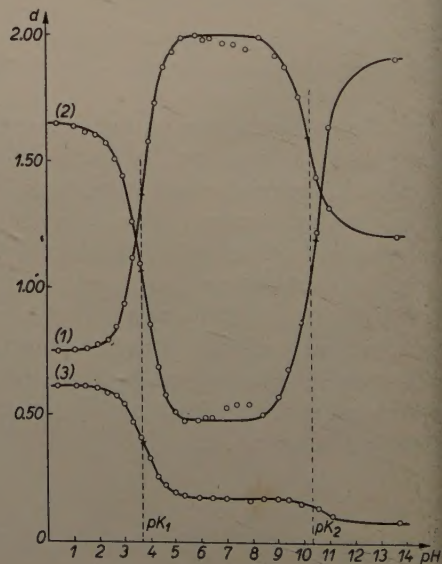


Fig. 3. Phényloxine C = 10 mg/l. Milieu hydroalcoolique 20° G.L. (1) :  $d_{270}$ , (2) :  $d_{285}$ , (3) :  $d_{340}$  en fonction du pH. Cuves de 1.00 cm.



oxine), donc la position des sauts de pH. Ces sauts de pH sont très peu marqués; ils apparaissent pendant par comparaison avec la courbe de neutralisation acide-base dans le même milieu (courbe 4).

De ces courbes de neutralisation de la phényl-2 oxine on peut en déduire les valeurs suivantes des constantes:

$$pK_1 = 3.35$$

$$pK_2 = 11.0$$

- *Méthode spectrophotométrique (milieu hydroalcoolique 20° G. L.)*

Pour appliquer cette méthode, nous avons déterminé les densités optiques à 270, 285 et 300 m $\mu$  de solutions tamponnées à 10 mg/l de phényl-2 oxine en milieu hydroalcoolique à 20° G. L.: le choix de ces conditions découle des résultats précédemment exposés<sup>1</sup> concernant la stabilité de la phényl-2 oxine et l'évolution de son spectre ultraviolet, en fonction du pH. La concentration en phényl-2 oxine étant uniforme, les courbes (Fig. 3) ont été construites portant directement la densité optique en fonction du pH.

Les valeurs obtenues par cette méthode et les précédentes sont rassemblées dans Tableau I.

TABLEAU I

|        | Oxine<br>milieu aqueux | milieu hydroalcoolique à 45° G.L. | Phényl-2 oxine<br>id. 20° G.L. |
|--------|------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| $pK_1$ | 5.10                   | 4.55                              | 3.35                           |
| $pK_2$ | 9.90                   | 10.75                             | 11.0                           |
|        |                        |                                   | 3.70<br>10.4                   |

Ces chiffres font apparaître d'une part l'influence de l'alcool sur les constantes de dissociation (recul d'ionisation), et d'autre part, l'effet du substituant — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, en particulier sur la basicité de l'atome d'azote qui se trouve fortement diminuée.

## RÉSUMÉ

Les auteurs ont déterminé, par potentiométrie et par spectrophotométrie, les constantes de dissociation de la phényl-2 oxine en milieu hydroalcoolique.

## SUMMARY

The authors determined, by spectrophotometric and potentiometric methods, the ionization constants of 2-phenyl-8-quinolinol in hydroalcoholic solutions.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben die Ionisationskonstanten des 2-Phenyloxins in hydroalkoholischer Lösung durch potentiometrische und spektrophotometrische Methoden bestimmt.

## BIBLIOGRAPHIE

- G. BOCQUET ET R. PARIS, *Anal. Chim. Acta*, 13 (1955) 508.  
W. STENSTRÖM ET N. GOLDSMITH, *J. Phys. Chem.*, 30 (1926) 1683.

## INSOLUBLE SUBSTANCES IN QUALITATIVE ANALYSIS

by

I. K. TAIMNI AND G. B. S. SALARIA

*Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)*

In earlier publications<sup>1,2</sup> from this laboratory a new scheme of qualitative analysis based on the decomposition of thiosalts was put forward. In this scheme the original mixture was evaporated to dryness with concentrated nitric and hydrochloric acids successively, the residue was taken up with dilute hydrochloric acid and the resulting mixture oxidized with bromine water and filtered. The filtrate containing the soluble salts was treated with alkali sulphide reagent for the detection of basic radicals and the undissolved residue was tested for insoluble substances.

No systematic scheme for the detection of insoluble substances has yet been devised. Most textbooks on qualitative analysis give merely a list of compounds which are termed "insoluble substances" and a certain number of general tests which may be applied one after another to detect these substances in the insoluble residue. There is not only no definite scheme for the identification of the so-called insoluble substances but there is also no agreement among different authors with regard to the inclusion of different compounds in the list of insoluble substances. Many compounds are classed as insoluble substances by some authors and not by others. This must naturally be confusing to the ordinary student, who has not only no definite scheme to guide him in the analysis of the insoluble residue, but does not even know which compounds to look for in such a residue.

When one considers how thoroughly the methods for the identification of acids and bases in qualitative analysis have been systematized there does not appear to be any reason why a similar scheme should not also be available for the systematic detection of insoluble substances. With such a scheme the student would no doubt be able to tackle this problem with more confidence and less chance of error.

Before such a scheme can be devised it is necessary to have a clear understanding of the behaviour of substances which may be considered to be insoluble. There is considerable uncertainty in the mind of the ordinary student chiefly because of the discrepancies on this point in the current textbooks of qualitative analysis. Many substances such as fused lead chromate and mercuric sulphide, which are sometimes classed as insoluble substances dissolve easily, provided the mixture is evaporated to dryness successively with concentrated nitric and hydrochloric acids, and there is no reason why they should be classed as insoluble substances. On the other hand there are many substances such as the ignited phosphates of titanium, thorium,



erium and tin, and the ignited oxides of thorium, cerium and zirconium, which are not generally included in the list of insoluble substances, but which behave in such manner as to justify their inclusion.

Because of these discrepancies and uncertainties a systematic study of all substances of this class has been undertaken. A knowledge of the behaviour of such substances towards acids which are used in separating the soluble from the insoluble portion of the mixture is especially important, because it will enable us to decide which compounds should be classed with the insoluble substances and also make it possible to achieve a satisfactory separation of the soluble and insoluble portions of the mixture.

In the recommended procedure for the separation, the original mixture is evaporated to dryness with concentrated nitric and hydrochloric acids successively to ensure the solution of the compounds which require an oxidizing or reducing acid solvent. However, a study of this problem has shown that the detection of insoluble compounds is rendered appreciably simpler if the mixture is also subjected to the action of aqua regia before the insoluble portion is separated by filtration. If, therefore, a preliminary examination of the mixture shows the presence of insoluble substances, it is better to add concentrated hydrochloric acid when about 5 ml of concentrated nitric acid is left. It has been found that this procedure enables us to utilize the oxidizing action of aqua regia without interfering with the reducing action of concentrated hydrochloric acid. Substances such as manganese dioxide and lead peroxide, which require a reducing acid solvent, dissolve easily when this modified procedure is followed and a large number of substances such as  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{AgCN}$ ,  $\text{AgCNS}$ ,  $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{WS}_3$ ,  $\text{PtCl}_2$  and  $\text{AuCl}$ , which would otherwise be left with the insoluble residue are eliminated. The insoluble silver salts are all converted into  $\text{AgCl}$ ,  $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  is completely decomposed,  $\text{WS}_3$  is converted into tungstic oxide and the chlorides of gold and platinum pass into solution.

In order to restrict the scope of the work, insoluble compounds of only those elements which are included in the new scheme of qualitative analysis have been studied and included in the present scheme. Minerals have also been excluded. Before discussing the scheme for the detection of insoluble substances it is necessary to review briefly their relevant properties. These compounds are discussed below.

**Sulphates:** One has to consider the sulphates of barium, strontium, chromium (anhydrous) and lead as being insoluble. The first three do not dissolve to any appreciable extent in concentrated hydrochloric or nitric acids or aqua regia. The behaviour of lead sulphate is dependent upon the conditions of the experiment. One gram of lead sulphate when present alone dissolves completely after being evaporated to dryness with 20 ml of concentrated hydrochloric acid. However, if soluble sulphate is also present together with lead sulphate, a considerable portion of the salt remains undissolved. If, for example, one gram of lead sulphate is evaporated to dryness with one gram of potassium bisulphate, about 20% of the salt is found to remain in the insoluble residue. From this it will be clear that lead sulphate should be classed with the insoluble substances despite its solubility in concentrated hydrochloric acid.

**Halides:**  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{CrCl}_3$  (violet),  $\text{AuCl}$  and  $\text{PtCl}_2$  are generally classed with



the insoluble substances. Of these AgBr and AgI are converted into AgCl, and AuCl and PtCl<sub>2</sub> are dissolved, on treatment with aqua regia. Thus, if the original mixture is treated with aqua regia, only AgCl will be found in the insoluble residue. Violet chromium chloride does not dissolve to any appreciable extent in aqua regia. Ordinary samples of violet chromium chloride seem to contain some soluble chloride, since on boiling with concentrated acids about 10% of the salt dissolves. The portion that remains undissolved is not affected by further treatment with concentrated acids. The violet chromium chloride unlike the anhydrous chromium sulphate is decomposed easily by boiling with dilute caustic soda solution, chromium hydroxide being precipitated. The sulphate is decomposed only to a slight extent by boiling with concentrated caustic soda solution.

Among fluorides only that of calcium (fluorspar) is considered as insoluble, but the compound dissolves to a considerable extent in concentrated hydrochloric acid. Thus when 0.5 g of fluorspar is evaporated to dryness with 20 ml of concentrated hydrochloric acid only a residue of silica remains, all the calcium fluoride having passed into solution. However, as a portion of the calcium fluoride may remain undissolved when larger quantities are taken it is safer to make provision for its detection in the insoluble residue. Investigations have shown that another fluoride, that of thorium, must be included in the list of insoluble substances. If thorium fluoride is dried at a temperature of 100° C, or ignited, it remains undissolved on evaporation with concentrated acids or aqua regia to the extent of about 80%. It is, therefore, more insoluble than natural calcium fluoride.

*Phosphates:* Phosphates do not generally figure in the list of insoluble substances but investigations have shown that the phosphates of five metals — zirconium, titanium, cerium (ic), thorium and stannic tin — are very difficultly soluble especially when ignited and are likely to be found in the insoluble residue. Of these, zirconium phosphate is the most insoluble, even freshly precipitated zirconium phosphate remaining undissolved on evaporation with concentrated acids. The other four phosphates, when freshly precipitated, dissolve completely in concentrated hydrochloric acid, but are partially reprecipitated on dilution, with the exception of cerium, which remains in solution because of its prior reduction to the cerous state. If concentrated nitric acid is used instead of concentrated hydrochloric acid the phosphates of titanium and thorium behave similarly, but in the case of cerium and stannic tin the behaviour is different. Cerium phosphate is also partially precipitated from nitric acid solution on dilution. Stannic phosphate is insoluble in concentrated nitric acid.

Ignition of these four phosphates brings about considerable changes in their solubility in acids. If titanium phosphate is ignited for 2-4 hours over a Bunsen flame it is rendered completely insoluble in concentrated acids. Ignition over a blowpipe appears, however, to decompose it partially since it is then partly soluble in concentrated hydrochloric acid. If ceric phosphate is ignited for 2-4 hours over a Bunsen burner or over a blowpipe flame a small portion (about 5%) dissolves in concentrated acids, the residue being unaffected by further treatment with the acids. Stannic phosphate is rendered completely insoluble in concentrated acids by ignition for 2-4 hours. Thorium phosphate becomes much less soluble on ignition. It is only when the ignited phosphate is evaporated to dryness with concentrated hydrochloric acid four to five times that it passes completely into solution. The ignited phosphate is



Therefore sufficiently insoluble to leave a residue after the standard treatment for the separation of insoluble substances.

It will be seen from the above discussion that all the five phosphates will be found in the insoluble residue after the standard treatment with concentrated acids provided the phosphates have been ignited previously. They are all decomposed by fusion with sodium hydroxide and sodium carbonate, the phosphate passing into solution and the tin, titanium, thorium, cerium and zirconium being converted respectively into sodium stannate and sodium titanate, which are soluble in water and thorium oxide, ceric oxide and sodium zirconate, which are insoluble.

*Oxides:* The ignited oxides of aluminium, chromium, titanium, tin, antimony ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) and silicon are well known as insoluble substances. There are five other oxides which are not generally included in the list of insoluble substances but which should be placed in it. These are the ignited oxides of zirconium, thorium, cerium (III), molybdenum ( $\text{MoO}_3$ ) and tungstic acid. If the oxides of zirconium and thorium are strongly ignited they are rendered so insoluble that even after treatment with concentrated hydrochloric acid most of the oxide is left in the residue. Thus when a 0.5 g sample of ignited oxide of thorium is evaporated almost to dryness with 10 ml concentrated hydrochloric acid about 93% of the oxide remains undissolved in the acid. Similar treatment of ignited zirconium oxide leaves about 99% of the oxide undissolved. Tungstic acid, even without prior ignition, remains completely undissolved in concentrated acids. The behaviour of ceric oxide is peculiar. Ordinary ceric oxide, even after strong ignition, dissolves completely in concentrated hydrochloric acid, but if it is fused with sodium hydroxide it is rendered insoluble in concentrated nitric and hydrochloric acids or aqua regia though it dissolves in concentrated sulphuric acid and is converted into soluble ceric sulphate by fusion with potassium bisulphate. If freshly precipitated molybdic acid is heated at a temperature of  $120^\circ\text{C}$ , it can still be dissolved in dilute hydrochloric acid, but ignition for 2-4 h renders it difficultly soluble, only 50% being dissolved by the standard acid treatment.

Since the ignited oxides are detected by fusion with sodium hydroxide and sodium carbonate, it is necessary to note their behaviour on such fusion. Aluminium, chromium, tin and antimony form salts which are soluble in water. Zirconium oxide is converted by such fusion into sodium zirconate, which is insoluble in water but is soluble in concentrated hydrochloric acid. Titanium oxide is converted into sodium titanate, which on boiling with water gives by hydrolysis titanium oxide, which, being freshly precipitated, dissolves completely in concentrated hydrochloric acid. Thorium oxide on fusion with alkali remains practically unaffected, less than 10% dissolving in concentrated hydrochloric acid after such a fusion. It dissolves completely only after fusion with an acid flux such as potassium hydrogen sulphate.

*Sulphides:* There are two sulphides which are difficultly soluble in concentrated hydrochloric or nitric acids, but dissolve easily in aqua regia:  $\text{HgS}$  and  $\text{SnS}_2$  (mosaic gold).  $\text{WS}_3$  is converted by heating with concentrated acids into  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . If these sulphides are present in the mixture, only tungsten will remain in the insoluble residue after the standard treatment for the separation of insoluble substances.  $\text{HgS}$  and  $\text{SnS}_2$  are not affected by boiling with sodium carbonate solution, while  $\text{WS}_3$  dissolves. So the sodium carbonate extract, as well as the residue should be tested for the sulphide radical.



*Complex cyanides:* There are three ferricyanides, those of silver, copper and ferrous iron and five ferrocyanides, those of ferric iron, silver, copper, uranium and zinc which are generally included in the list of insoluble substances. Zinc ferrocyanide is decomposed and dissolved completely on treatment with aqua regia and cannot therefore be found in the insoluble residue after the standard acid treatment. Silver ferro- and ferricyanides are converted by aqua regia into silver chloride and the ferro- and ferricyanide radicals are completely decomposed. Copper ferro- and ferricyanides are not affected either by concentrated nitric acid or hydrochloric acid, but are dissolved to a slight extent by aqua regia. Uranyl ferrocyanide is not affected by concentrated hydrochloric or nitric acid, but is dissolved with difficulty in aqua regia, two to three evaporations being necessary to dissolve it completely. It is, therefore, very likely to be present in the insoluble residue after the standard acid treatment. Turnbull's blue remains undissolved by aqua regia, while Prussian blue is dissolved to a slight extent.

All these ferro- and ferricyanides are easily decomposed by boiling with sodium hydroxide and sodium carbonate solution, the ferro- and ferricyanide radicals passing into the filtrate and the metals remaining with the insoluble residue as hydroxide or as sodium diuranate in the case of uranium.

*Other compounds:* Silver cyanide and thiocyanate are generally included in the list of insoluble substances. Both are converted by aqua regia into silver chloride. The acid radicals of these two salts are decomposed by aqua regia. In order to test for the acid radicals the original mixture should be treated with zinc and dilute sulphuric acid, since these two silver salts are not decomposed by boiling with sodium carbonate solution. Fused lead chromate dissolves easily even in concentrated hydrochloric acid and there is no reason why it should be classed with the insoluble substances.

From a detailed discussion of the properties of those substances which may be considered to be insoluble it is clear that the following are likely to be present in the residue after the standard treatment with concentrated nitric acid and hydrochloric acid in such a manner that the latter is added when about 5 ml of nitric acid is left and aqua regia is thus formed in the intermediate stage.

$\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  (anhydrous),  $\text{PbSO}_4$

$\text{AgCl}$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ThF}_4$

$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Th}(\text{HPO}_4)_2$ ,  $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_4$ .

Prussian blue, Turnbull's blue, cupric ferro- and ferricyanides and uranyl ferrocyanide.

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ .

The following steps may be taken to identify systematically the compounds present in the insoluble residue.

*Procedure I.* Extract the residue with saturated ammonium acetate solution to dissolve out  $\text{PbSO}_4$  and test the solution for lead.

*Procedure II.* Boil the insoluble residue with 4*N* sodium hydroxide solution and filter.

- $\text{WO}_3$  and  $\text{MoO}_3$  dissolve completely
- $\text{CrCl}_3$  forms sodium chromite, which gives a precipitate of  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  on boiling
- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  and  $\text{SiO}_2$  may dissolve partially
- Ferro- and ferricyanides will be decomposed completely with the precipitation of metallic hydroxides in the case of iron and copper, and of  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  in the case of uranium. The metallic hydroxides and  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  remain on the filter paper along with the other undecomposed insoluble substances while the ferro- and ferricyanides pass into the filtrate.





(a) Crush and boil the fused mass with water when all the compounds enclosed within the line will pass into solution. Filter and test the filtrate for

(i) Sulphate, phosphate, fluoride and silicate

(ii) Al, Cr, Sb and Sn

(b) Boil the residue not dissolved by water with conc. HCl filter and test the filtrate for Ba, Sr, Ca, Ti, Zr and Th as follows:

Add  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{NH}_4\text{OH}$  in excess and filter

---

Ppt.: Hydroxides of Ti, Zr and Th.

Dissolve in conc. nitric acid and test for the three metals  
by the modified procedure<sup>3</sup>.

Filt.: Chlorides of

Ba, Sr and Ca.  
Test as usual.

---

*Procedure V.* The insoluble residue obtained after extraction with conc. HCl in *Procedure IV* may still contain  $\text{ThO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ . These may be fused with  $\text{KHSO}_4$  when they will be converted into soluble sulphates. The two metals thus obtained in solution may be tested in the presence of one another by the usual methods.

#### SUMMARY

A systematic study has been made of inorganic compounds which are difficultly soluble and which may thus be found in the insoluble residue in qualitative analysis.

A scheme has been proposed for the systematic detection of compounds in the insoluble residue obtained in qualitative analysis.

#### RÉSUMÉ

Une étude systématique a été effectuée sur les composés inorganiques difficilement solubles, pouvant se trouver dans les résidus insolubles de l'analyse qualitative.

Un schéma d'analyse systématique est proposé pour l'identification de ces composés insolubles.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde eine systematische Untersuchung über die schwerlöslichen anorganischen Verbindungen, welche sich in den Rückständen einer qualitativen Analyse befinden, durchgeführt. Es wird ein Schema einer systematischen Analyse für die Identifikation dieser unlöslichen Verbindungen vorgeschlagen.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup> I. K. TAIMNI AND R. P. AGARWAL, *Anal. Chim. Acta*, 9 (1953) 208.
- <sup>2</sup> I. K. TAIMNI AND R. P. AGARWAL, *ibid.*, 9 (1953) 216.
- <sup>3</sup> I. K. TAIMNI AND G. B. S. SALARIA, *ibid.*, 13 (1955) 205.

Received March 14th, 1955



LIMITES DE PH CONCERNANT L'EMPLOI DES  
„AMPHI-INDICATEURS" EN ALCALI-ACIDIMÉTRIE BIPHASÉE

par

G. N. THOMIS ET A. Z. KOTIONIS

*„Manufactures de matières colorantes d'Athènes", (Grèce)*

Dans une communication préliminaire, présentée à l'Académie d'Athènes<sup>1</sup>, l'un de nous décrit les avantages offerts par une nouvelle classe d'indicateurs, permettant le dosage des acides et des bases organiques au sein d'un mélange hétérogène d'eau et d'un solvant non miscible à l'eau. Ces indicateurs spéciaux, (désignés par le symbole  $BA$ ) sont des sels obtenus par action de différentes bases organiques ( $B$ ) sur des colorants acides ( $A$ )\*, ordinairement utilisés en alcali-acidimétrie. Contrairement aux sels sodiques de ces derniers, les combinaisons en question sont très solubles dans les solvants organiques et peu solubles dans l'eau. Ainsi, si l'on ajoute un indicateur acide à une base aminée dans un système eau-chloroforme et si on agite fortement le mélange, le colorant sera extrait, en principe, par le chloroforme, sous forme de  $BA$  tandis qu'en présence d'un hydroxyde fort, il sera retenu en solution dans l'eau sous sa forme complètement dissociée. La répartition de l'indicateur entre les deux dissolvants dépend donc de la concentration de la phase aqueuse en ions hydrogène. Il est évident que le passage du colorant d'une couche à l'autre, ayant lieu à un pH déterminé, peut servir avantageusement à indiquer la fin d'une titration alcali-acidimétrique. De là les termes „*amphi-indicateur*" et „*amphimétrie*" que nous avons adoptés pour désigner d'une part, les combinaisons du type „ $BA$ " et d'autre part, le procédé volumétrique en présence d'un solvant organique non miscible à l'eau.

Ce nouveau procédé présente un gros avantage sur les méthodes alcali-acidimétriques courantes: l'effet optique servant à indiquer la fin de la titration est exceptionnellement net. En effet, grâce aux conditions spéciales de notre technique, le point de „neutralisation" peut être saisi avec une exactitude extraordinaire, car le passage des amphi-indicateurs de la forme „acide" à la forme „basique" et vice-versa se réalise entre des limites de pH plus rapprochées que celles correspondant au virage normal des indicateurs respectifs. D'autre part, en amphimétrie, les nuances intermédiaires, si gênantes quand on opère en milieu homogène, sont exclues, le colorant ne pouvant jamais exister simultanément dans le même solvant sous ses deux

\*  $\Delta\epsilon\iota\kappa\tau\eta\varsigma$  = indicateur

états de dissociation. D'ailleurs, cette technique offrant une double indication du point final (coloration d'une phase, décoloration de l'autre), permet la titration d'un acide ou d'une base dans des solutions fortement colorées.

Des anomalies plus ou moins sérieuses peuvent naturellement intervenir, si l'on opère en présence d'un amphî-indicateur ne convenant pas. On peut observer, par exemple, un passage plus ou moins graduel de l'indicateur d'un dissolvant à l'autre ou même un saut brusque de celui-ci mais ayant lieu à un stade ne correspondant pas à la fin théorique de la titration. Dans une communication préliminaire, n'ayant pas étudié d'une façon systématique les propriétés des combinaisons  $BA$ , nous citons qu'en pareils cas l'analyste devrait avoir recours à l'empirisme afin de choisir l'amphî-indicateur s'adaptant plus spécialement à son cas. Entre-temps, ayant complété nos recherches sur ce sujet, nous avons défini les régions de saut d'une centaine de combinaisons  $BA$ , ainsi que les facteurs influençant les limites des dites régions, tant au point de vue position qu'au point de vue étendue de celles-ci, sur l'échelle des pH.

Dans ce qui suit nous décrivons sommairement la voie expérimentale suivie.

### Réactifs

#### A) Solutions aqueuses d'indicateurs: $c = 1 \cdot 10^{-3} M$

|     |                        |       |            |          |
|-----|------------------------|-------|------------|----------|
| 1.  | Tropéoline OO          | (TOO) | P.M. = 375 | pK = 2.2 |
| 2.  | Alizarine S            | (NAS) | 360        | 3.4      |
| 3.  | Méthylorange           | (MO)  | 327        | 3.5      |
| 4.  | Bleu de bromophénol    | (BPB) | 670        | 3.9      |
| 5.  | Vert de bromocrésol    | (BCG) | 798        | 4.5      |
| 6.  | Pourpre de bromocrésol | (BCP) | 540        | 6.1      |
| 7.  | Bleu de bromothymol    | (BTB) | 624        | 7.1      |
| 8.  | Rouge de crésol        | (CR)  | 382        | 8.0      |
| 9.  | Bleu de thymol         | (TB)  | 466        | 8.8      |
| 10. | Jaune d'alizarine GG   | (AGG) | 287        | 11.0     |

Les solutions ci-dessus ont été préparées en triturant préalablement dans une petite capsule, à l'aide d'un pistil, les indicateurs peu solubles avec la quantité nécessaire d'hydroxyde de sodium (environ 1.2 ml NaOH 0.1N pour 100 ml de volume final).

#### B) Solutions aqueuses d'alcaloïdes: $c = 1 \cdot 10^{-2} M$

|     |                          |      |              |           |
|-----|--------------------------|------|--------------|-----------|
| 1.  | Spartéine, sulfate       | (SP) | P.M. = 422.5 | pK = 2.24 |
| 2.  | Atropine, sulfate        | (AT) | 347.4        | 4.34      |
| 3.  | Ephédrine, chlorhydrate  | (EP) | 201.7        | 4.50      |
| 4.  | Procaine, chlorhydrate   | (PR) | 272.8        | 5.15      |
| 5.  | Quinidine, sulfate       | (QD) | 391.5        | 5.43      |
| 6.  | Emétine, chlorhydrate    | (EM) | 553.6        | 5.70      |
| 7.  | Quinine, chlorhydrate    | (QN) | 396.5        | 5.95      |
| 8.  | Codéine, phosphate       | (CD) | 424.4        | 6.10      |
| 9.  | Scopolamine, bromhydrate | (SC) | 438.3        | 6.45      |
| 10. | Yohimbine, chlorhydrate  | (YO) | 390.9        | 6.50      |
| 11. | Strychnine, sulfate      | (ST) | 428.5        | 6.80      |
| 12. | Pilocarpine, nitrate     | (PL) | 271.3        | 7.10      |
| 13. | Colchicine, base         | (CL) | 299.4        | 12.30     |

#### C) Solutions-tampon, en série échelonnée par degrés de 0.2 pH

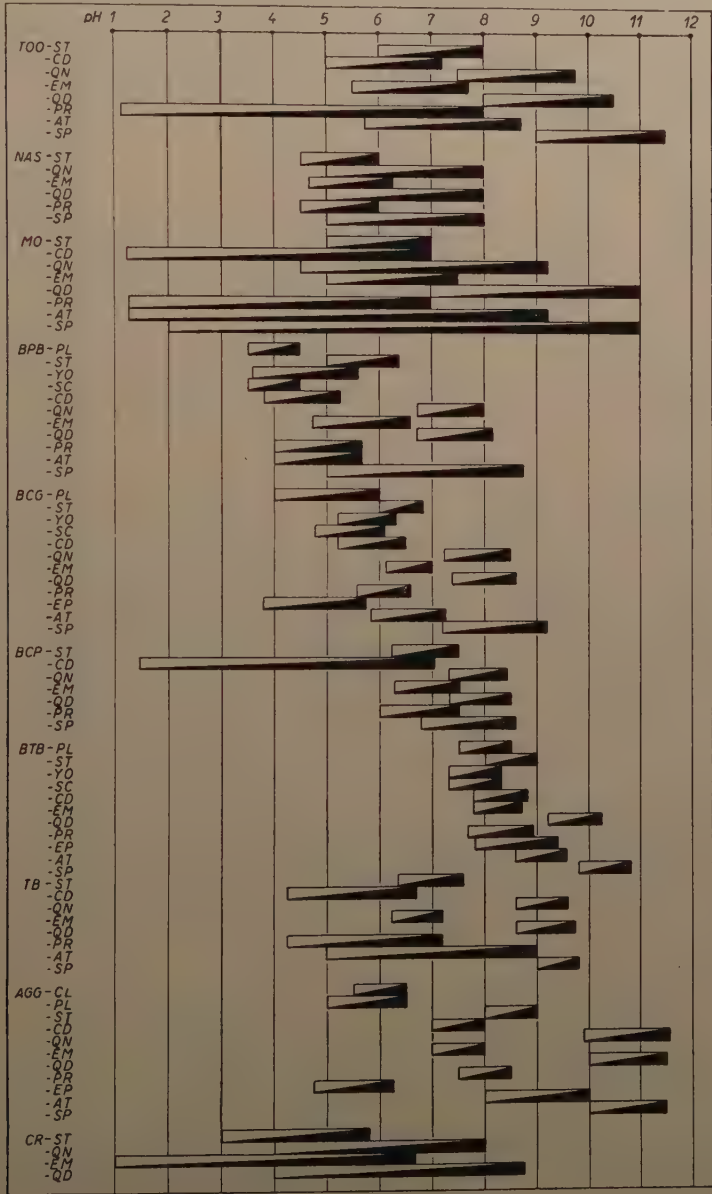
|                    |   |
|--------------------|---|
| De pH 1.1 à pH 2.2 | mélanges d'HCl-KCl, selon Clark et Lubs                 |
| 2.2- 5.8           | „ citrate de sodium-HCl/NaOH selon Sørensen             |
| 5.8- 8.0           | „ $KH_2PO_4$ -NaOH, selon Clark et Lubs                 |
| 8.0- 10.0          | „ $H_3BO_3$ -KCl-NaOH, selon Clark et Lubs              |
| 10.0- 11.0         | „ borax- $Na_2CO_3$ , d'après Kolthoff et Vleeschhouwer |
| 11.0- 12.0         | „ $Na_2HPO_4$ -NaOH, selon Kolthoff                     |



Mode opératoire

On verse dans une éprouvette 0.1 ml de solution d'indicateur, 0.2 ml de solution de base et 4.7 ml de solution tampon; on arrive aux concentrations finales suivantes:  $[A] = 2 \cdot 10^{-5}$  et  $[B] = 4 \cdot 10^{-4}$ . On agite ensuite fortement ce mélange avec 5 ml de chloroforme et, après un court repos, on examine la coloration des deux dissolvants. Tant que l'eau reste incolore, on répète l'essai en ajoutant des tampons à pH progressivement croissants jusqu'à apparition des premières traces d'indicateur dans la phase aqueuse. On note à quel pH l'eau se colore et on continue jusqu'à décoloration complète du solvant organique (en notant le pH).

TABLEAU I



Les résultats de ces expériences sont groupés schématiquement dans le Tableau I, où les rectangles représentent les régions de saut d'un grand nombre de combinaisons  $BA$ . La limite gauche de chaque rectangle coïncide avec le pH auquel l'eau commence à se colorer, tandis que la limite droite donne le pH où la dernière trace d'indicateur abandonne la phase chloroformique.

Ce tableau nous montre que l'orientation des régions de saut sur l'échelle des pH, quoique théoriquement dépendante des constantes de dissociation des indicateurs et des bases mis en jeu, est néanmoins grandement influencée par la solubilité des combinaisons  $BA$ . De cette dernière dépend aussi l'intervalle de pH de tout amphindicteur. Il est bien évident que pour une application analytique, seules les combinaisons à région de saut étroite présentent un intérêt.

### *Influence de la concentration de la base*

Comme il était à prévoir, nous avons constaté que la solubilité des combinaisons  $BA$  dans l'eau décroît, si l'on augmente la concentration de la base organique, ce qui se manifeste par un déplacement de la région du saut vers la droite de l'échelle de pH et par un rapprochement des limites de la région en question. Par exemple, pour les combinaisons, du bleu de bromothymol avec les bases suivantes: quinine, procaine et émétine, l'indicateur abandonne la couche chloroformique entre les limites ci-dessous lorsqu'on fait croître la concentration de l'alcaloïde:

| $\frac{[B]}{[A]}$ | $\begin{matrix} BTB-QN \\ [A] = K = 2 \cdot 10^{-5} \\ \text{Région du saut} \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \text{Etendue} \\ \text{en} \\ \text{unités pH} \end{matrix}$ | $\begin{matrix} BTB-PR \\ [A] = K = 2 \cdot 10^{-5} \\ \text{Région du saut} \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \text{Etendue} \\ \text{en} \\ \text{unités pH} \end{matrix}$ | $\begin{matrix} BTB-EM \\ [A] = K = 3 \cdot 2 \cdot 10^{-5} \\ \text{Région du saut} \end{matrix}$ | $\begin{matrix} \text{Etendue} \\ \text{en} \\ \text{unités pH} \end{matrix}$ |
|-------------------|--|---|--|---|--|---|
| 1                 | pH 7.4- 9.4  | 2   | pH 5.8- 9.3  | 3.5   | pH 6.6-8.0   | 1.4   |
| 2                 | 8.0- 9.5   | 1.5   | 6.8- 9.4   | 2.6   |  |   |
| 5                 | 8.6- 9.7   | 1.1   | 7.8- 9.8   | 2.0   | 7.0-7.9  | 0.9   |
| 10                | 8.8- 9.9   | 1.1   | 8.0-10.0   | 2.0   | 7.7-8.6  | 0.9   |
| 20                | 9.1-10.1   | 1.0   |  |   |  |   |
| 50                | 9.3-10.1   | 1.0   | 8.8-10.0   | 1.2   | 8.3-9.2  | 0.9   |
| 100               | 9.5-10.5   | 1.0   |  |   | 8.4-9.3  | 0.9   |
| 2500              | 10.0-11.0*   | 1.0   |  |   |  |   |

\* électrométriquement

On voit donc que l'intervalle en unités de pH se réduit considérablement si  $[B]$  dépasse  $[A]$ , mais qu'à partir d'une certaine concentration de base cette influence devient négligeable.

### *Influence de la concentration en indicteur*

La concentration absolue de l'indicateur influe d'une façon bien plus prononcée sur la grandeur de la région du saut. En diminuant la concentration du colorant, tout en gardant le rapport  $[B] : [A]$  constant, on réussit à réduire sensiblement l'étendue de la région en question et cela par un déplacement de sa limite droite. Ainsi, le BTB en présence de quinine dans le rapport moléculaire 1:20, quitte la phase chloroformique entre les limites ci-dessous si l'on fait varier  $[A]$  comme suit:



| [A]                 | Région de saut | Etendue en unités pH |
|---------------------|----------------|----------------------|
| $10 \cdot 10^{-5}$  | pH 9.0-10.0    | 1.8                  |
| $2 \cdot 10^{-5}$   | 9.1-10.1       | 1.0                  |
| $1 \cdot 10^{-5}$   | 9.0- 9.8       | 0.8                  |
| $0.5 \cdot 10^{-5}$ | 9.0- 9.5       | 0.5                  |

### *Influence du rapport des volumes des solvants*

Nous avons aussi examiné l'influence éventuelle du rapport des volumes des deux phases liquides sur la région du saut. Nos essais ont démontré qu'on peut faire varier considérablement les volumes respectifs des solvants sans effet remarquable sur la zone de transition. Une déviation légère est perceptible seulement si l'on réduit beaucoup le volume d'eau. Dans ce cas, pour des raisons purement optiques, le déplacement de la coloration semble avoir lieu à une zone de pH légèrement supérieure. La combinaison BTB-QN par exemple présente les limites suivantes si l'on fait varier comme suit les volumes d'eau ( $V_{H_2O}$ ) et de chloroforme ( $V_{CHCl_3}$ ) pour des quantités constantes d'indicateur et de base, soit 0.1 ml de solution  $1 \cdot 10^{-3}M$  de bleu de bromothymol et 0.2 ml de solution  $1 \cdot 10^{-2}M$  de chlorhydrate de quinine:

| $V_{H_2O}$<br>(ml) | $V_{CHCl_3}$<br>(ml) | Limites du saut |
|--------------------|----------------------|-----------------|
| 5                  | 10                   | pH 9.0-10.0     |
| 5                  | 5                    | 9.1-10.1        |
| 10                 | 5                    | 9.1-10.1        |
| 5                  | 1                    | 9.0-10.2        |
| 1                  | 5                    | 9.4-10.4        |

Un autre point qu'il importait enfin d'examiner, était l'influence éventuelle de la concentration en sels neutres sur la solubilité de différents amphi-indicateurs, c'est à dire savoir si les sels qui se forment au cours d'un titrage amphimétrique, passant en solution dans la phase aqueuse (au lieu des mélanges tampon utilisés lors de nos essais), ont une influence sur les limites déjà trouvées. De nombreuses expériences effectuées dans ce but ont démontré que ces dernières restent pratiquement invariables.

### APPLICATIONS ANALYTIQUES

De tout ce qui précède, on peut conclure d'une façon générale, qu'en amphimétrie l'indicateur doit être employé en faible concentration et la base en rapport moléculaire au moins décuple, afin d'atteindre un saut brusque de la coloration à la fin de la titration. Les conditions adoptées sont les suivantes:

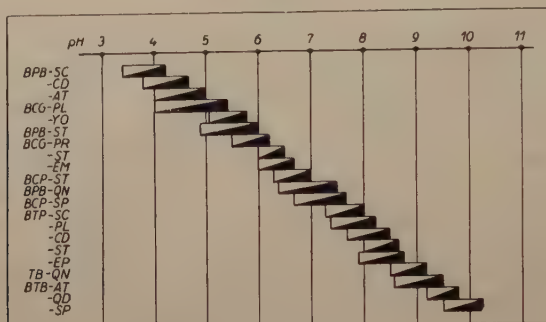
|  |                        |        |
|--|------------------------|--------|
| indicateur   | ( $1 \cdot 10^{-3}M$ ) | 0.1 ml |
| base organique   | ( $1 \cdot 10^{-2}M$ ) | 0.2 ml |
| chloroforme  |                        | 20 ml  |
| eau (vol. final approx.)   |                        | 20 ml  |
| ([A] finale = $0.5 \cdot 10^{-5}$ , [B] finale = $1 \cdot 10^{-4}$ , [B] : [A] = 20) |                        |        |

Dans le Tableau II nous donnons les régions des sauts d'une série de combinaisons BA se prêtant à tout travail amphimétrique si l'on se conforme aux conditions citées. Cette série d'amphi-indicateurs, s'étendant du pH 3.5 au pH 10.3 par degrés

ne différant entre eux que de quelques dixièmes de pH, permet à l'analyste de choisir la combinaison  $B\Delta$  convenant spécialement à son cas.

Il importe d'ajouter que les limites figurant dans ce tableau peuvent être modifiées à volonté, si l'on tient compte de tout ce qui a été exposé, en faisant varier judicieusement les concentrations des  $B$  et  $\Delta$  choisis.

TABLEAU II



### Titration d'acides organiques libres

a) *Acides peu solubles dans l'eau*: L'amphimétrie permet le dosage des acides organiques difficilement solubles dans l'eau, se dissolvant par contre facilement dans les solvants organiques. En effet, grâce à la présence de chloroforme par exemple, la formation de mélanges agissant comme tampon est grandement limitée, puisque l'acide libre reste pratiquement en solution dans le solvant organique, tandis que le sel de sodium, se formant au cours de la „neutralisation”, se dissout quantitativement dans l'eau. La phase aqueuse acquiert, ainsi, dès le début de la titration une concentration en  $H^+$  très voisine du  $pT$  (valeur théorique du pH final). Il s'en suit que la limite gauche de la région du saut de l'amphi-indicateur devra correspondre au  $pT$  calculé afin d'obtenir le maximum de netteté à la fin de l'opération. Si la valeur de cette limite est inférieure à celle du  $pT$ , l'eau se colorera trop vite.

b) *Acides solubles dans l'eau*: L'amphimétrie ne semble pas présenter, de prime abord, d'avantages sérieux vis-à-vis des méthodes habituelles dans le cas d'acides hydrosolubles, sauf si l'acide à doser se trouve en milieu fortement coloré. Pourtant, même s'il s'agit de solutions incolores, on obtient par ce procédé des résultats plus exacts si l'on opère en présence d'amphi-indicateurs convenables, chose facile si l'on connaît la constante de dissociation de l'acide.

### Dosage indirect de bases organiques

Il est évident que les conditions diffèrent complètement lorsqu'il s'agit de titrer, par déplacement, un acide fort combiné à une base organique. En pareils cas, on n'aura plus à choisir une combinaison  $B\Delta$ , mais uniquement le  $\Delta$  qui serait convenable, puisque la prise contient déjà une base et même en très grand excès, comparativement à la concentration requise pour la formation de l'amphi-indicateur. C'est donc la constante de dissociation et surtout le mode de distribution de la base



entre l'eau et le chloroforme qui serviront de guide quant au choix de l'indicateur approprié. Ainsi:

1. Quand il s'agit d'une base très soluble dans le chloroforme et quasi-insoluble dans l'eau, les conditions seront idéales pour l'amphimétrie. Tout indicateur acide donnant avec une telle base une combinaison  $BA$ , se décomposant au voisinage du pH 7 serait utilisable en principe. L'erreur éventuelle due à un déplacement des limites figurant dans le Tableau II, en raison de la concentration exagérée du système en  $B$  (d'ailleurs, erreur négligeable dans la plupart de cas) pourrait, le cas échéant, être évitée en remplaçant vers la fin de la titration l'extrait chloroformique par le solvant pur et en ajoutant une nouvelle quantité d'indicateur.

2. Il en est autrement lorsque la base est très soluble dans l'eau. On conçoit que le choix de l'indicateur dépendra alors principalement de la constante de dissociation de celle-ci. Si la base est sans influence sur la solubilité des colorants compris dans le Tableau II, on ignore sa présence et on procède au choix de l'amphi-indicateur convenable, comme si le système ne contenait pas de base.

### *Titration d'acides organiques combinés aux bases fortes*

Dans notre communication préliminaire, nous disions que l'amphimétrie ne présente pas d'intérêt dans les cas inverses, c'est-à-dire pour la détermination indirecte d'acides organiques par titration de la base forte combinée. Néanmoins, nos expériences ultérieures ont démontré que ce procédé peut offrir entière satisfaction dans plusieurs cas de ce genre.

Evidemment, les conditions sont alors inverses de celles observées jusqu'ici. Ce qui caractérise maintenant la fin de la titration ce n'est plus la décomposition, mais bien la formation de combinaisons du type  $BA$ , ce qui se manifeste par le passage de la coloration de la phase aqueuse vers le solvant organique.

En consultant le Tableau I on se rend compte que les combinaisons  $BA$  les plus sensibles vis-à-vis des ions hydroxyle sont celles du bleu de bromophénol avec les alcaloïdes: pilocarpine, yohimbine, scopolamine et codéine, dont les régions de saut sont situées près du pH 4. Il s'ensuit que seulement les acides très faibles peuvent être titrés indirectement par voie amphimétrique. En supposant qu'on opère sur 1 m/eq de sel (pour un volume final de la phase aqueuse de 20 ml) et que le rapport de distribution de l'acide entre eau et chloroforme soit 1:9, on peut aisément calculer d'après la formule

$$pK = 2 \text{ pH} + \log c$$

que la constante de dissociation de l'acide ne doit pas dépasser  $1 \cdot 10^{-5.7}$ . Des acides plus forts peuvent être éventuellement titrés, si leur solubilité dans l'eau est plus faible ou si l'on a soin de remplacer vers la fin de la titration le solvant organique par du chloroforme pur. Dans ce dernier cas on ajoutera naturellement une nouvelle quantité de  $A$ . La présence d'alcaloïde n'est pas indispensable s'il s'agit de liquides incolores, le virage du bleu de bromophénol au sein de la phase aqueuse étant suffisamment net. D'ailleurs, cette technique a été proposée depuis longtemps par HENVILLE<sup>2</sup> pour l'analyse du benzoate et du salicylate de sodium. Il y a pourtant des cas, notamment quand le sel à doser se trouve en milieu coloré, où l'addition d'une base organique devient inévitable.

## RÉSUMÉ

Les auteurs donnent les intervalles de pH d'un nombre d'„amphi-indicateurs" (combinaisons d'indicateurs acides avec des alcaloïdes) tout en discutant les avantages offerts par cette nouvelle classe d'indicateurs dans divers cas de titrations alcali-acidimétriques, effectuées au sein d'un système eau-chloroforme.

## SUMMARY

The pH intervals of several "amphindicators" (salts of indicator acids with alkaloids) are given. Their advantages and application in alkali-acidimetric titrations, performed in a water-chloroform system, are discussed.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die pH-Grenzen einer Reihe von „Amphindikatoren" (Alkaloidsalze der üblichen Farbindikatorsäuren) festgesetzt und die Vorteile sowie die Anwendung derselben bei der Ausführung alkali-acidimetrischer Titrationen in einem Wasser-Chloroform-System diskutiert.

## BIBLIOGRAPHIE

<sup>1</sup> G. N. THOMIS, *Praktika Akad. Athénon*, 25 (1950) 182.

<sup>2</sup> D. HENVILLE, *Analyst*, 52 (1927) 149.

Reçu le 28 mars 1955



## CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA STANDARDISATION DES SOLUTIONS ACIDES NORMALES

## UTILISATION DE L'HYDROGÉNOCARBONATE DE SODIUM COMME SUBSTANCE DE RÉFÉRENCE

par

ANDRÉ DESJOBERT ET FAHRETTIN PETEK

*Laboratoire de Chimie Biologique de la Faculté de Pharmacie de Paris (France)*

## INTRODUCTION

Dans un précédent mémoire<sup>1</sup>, nous avons résumé nos observations concernant un certain nombre de méthodes classiques de standardisation des solutions acides normales.

Parmi les méthodes par détermination de l'anion de l'acide, la technique au sulfate ammonium, d'exécution facile, donne de bons résultats si l'on observe un certain nombre de précautions que nous avons signalées.

Par contre, il est plus difficile de faire un choix parmi les méthodes par détermination du cation  $H^+$ , car celles-ci nécessitent une base de référence pouvant être obtenue facilement à un haut degré de pureté. Si l'on emploie comme élément de référence le carbonate neutre de sodium, ainsi que le préconisent de nombreux auteurs, il faut avoir à sa disposition un échantillon purissime que la grande solubilité du produit rend difficile à obtenir, ce qui rend la précision de la méthode tributaire de certaines marques de produits. D'ailleurs, même purissimes, les produits du commerce sont susceptibles de renfermer de petites quantités d'eau, ce qui oblige à les calciner au moment de l'emploi. Dans ces conditions, il était logique de penser que l'on pourrait tout aussi bien utiliser les hydrogénocarbonates de sodium ou de potassium (que leur solubilité réduite permet d'obtenir facilement à l'état pur)

qui, au cours de la calcination, seraient transformés en carbonates neutres correspondants, anhydres, directement utilisables comme élément de référence. Ceci nous a amenés à proposer, pour la détermination du titre exact d'une solution d'acide, une technique basée sur l'utilisation de l'hydrogénocarbonate de potassium, produit qui se présente sous forme très bien cristallisée et dont les échantillons commerciaux sont habituellement très purs, par suite précisément de leur facilité d'obtention.

La calcination doit cependant être effectuée à des températures comprises entre des limites que nous avons établies. Ces limites ne sont pas un obstacle sur le plan pratique; en effet, elles sont suffisamment larges et le dispositif très simple que nous avons proposé permet d'effectuer la calcination avec toutes les garanties désirables.

Notre attention a toutefois été attirée au cours de nos essais par le fait inattendu suivant:

La température, au-delà de laquelle le carbonate chauffé directement sous cet état est nettement décomposé, est très supérieure à la température au-delà de laquelle le produit de la calcination de l'hydrogénocarbonate ne peut plus être valablement utilisé comme base de référence. Il en résulte que l'on ne peut pas, sans s'entourer de précautions, substituer l'hydrogénocarbonate au carbonate pour obtenir un élément de référence valable pour l'établissement du titre exact des solutions acides étalons. C'est ce point qu'il nous a paru intéressant de confirmer par de nouvelles expériences. Celles-ci ont été réalisées en déterminant, comme nous le précisons dans la partie expérimentale, le "pouvoir titrant" du produit de la calcination du carbonate de sodium et le "pouvoir titrant" du produit de la calcination, à la même température et dans les mêmes conditions, de l'hydrogénocarbonate correspondant.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 1. Calcination

Des prises d'essai voisines de 2.2 g d'hydrogénocarbonate de sodium\* ou de 1.4 g de carbonate de sodium ont été disposées dans une capsule de platine à fond rond d'environ 40 mm de diamètre et chauffées à différentes températures au four électrique. La température peut être considérée comme sensiblement constante pendant toute la durée de l'opération.

Après calcination, la capsule a été abandonnée au refroidissement dans un dessiccateur à acide sulfurique et pesée dans une boîte de verre.

### 2. Evaluation du "pouvoir titrant"

Une solution d'acide sulfurique exactement normale, dont le titre a été vérifié par la méthode au sulfate d'ammonium et celle à l'hydrogénocarbonate de potassium, a été considérée comme étant de titre inconnu.

Ce titre a alors été déterminé en utilisant successivement comme base de référence les produits de la calcination, à différentes températures et pendant le même temps, du carbonate neutre de sodium et du bicarbonate de sodium. On admet dans le calcul que, quel que soit le poids trouvé, le produit de la calcination est constitué exclusivement par du carbonate de sodium pur et anhydre. Il en résulte que si tous les produits de calcination étaient vraiment du carbonate de sodium pur et anhydre, ils auraient tous le "pouvoir titrant" théorique du carbonate neutre de sodium anhydre et le titre trouvé pour la solution dosée serait dans tous les cas exactement 1.000N, aux erreurs d'expérience près.

La technique utilisée pour le dosage a été celle décrite précédemment<sup>1</sup>. L'utilisation d'un indicateur\*\* virant en zone acide permet d'éviter l'élimination de l'acide carbonique présent.

Le titre de la solution dosée est donné par la relation:

$$\text{Titre (en normalité)} = \frac{1000 p}{53 \times n}$$

\* Nous avons utilisé des échantillons puriss. Merck.

\*\* Certaines solutions de cet indicateur, préparées comme il a été indiqué dans le précédent mémoire, ont laissé apparaître à la longue un léger précipité. Des solutions très stables peuvent être obtenues de la façon suivante:

|                               |         |
|-------------------------------|---------|
| Méthylorange . . . . .        | 0.025 g |
| Vert de bromocrésol . . . . . | 0.125 g |
| Ethanol à 50 % . . . . .      | 100 ml  |

Triturer au mortier jusqu'à complète dissolution. Filtrer. Pour chaque dosage utiliser 4 gouttes de cette solution.

ans laquelle:

$p$  (en g) = poids du produit obtenu après calcination

$n$  (en ml) = volume total de la solution acide nécessaire pour obtenir le virage de l'indicateur à la teinte champagne.

### Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures 1 et 2.

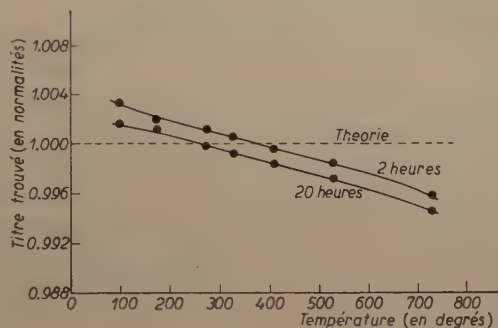


Fig. 1. Variations du "pouvoir titrant", en fonction de la température de chauffage de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Abcisses = Température de chauffage de l'hydrogénocarbonate de sodium.

Ordonnées = Résultats du dosage (en normalités) d'une solution d'acide sulfurique  $N$ .

Durée du chauffage = 2 heures et 20 heures.

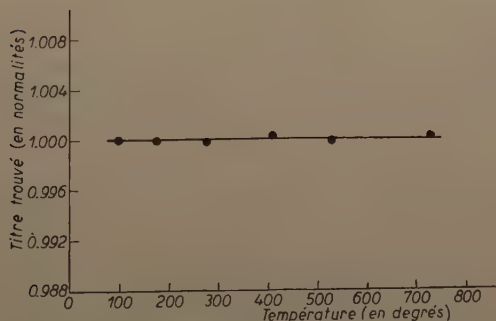


Fig. 2. Variations du "pouvoir titrant", en fonction de la température de chauffage, du carbonate neutre de sodium.

Abcisses = Température de chauffage du carbonate de sodium.

Ordonnées = Résultats du dosage (en normalités) d'une solution d'acide sulfurique  $N$ .

Durée du chauffage = 2 heures.



## DISCUSSION DES RÉSULTATS

1. *Variations du pouvoir titrant en fonction de la température de chauffage de l'hydrogénocarbonate de sodium*

L'examen de la Fig. 1 montre que le "pouvoir titrant" du produit de la calcination de l'hydrogénocarbonate de sodium, dans les conditions de nos expériences, varie suivant la température de chauffage et, plus faiblement, avec la durée de ce chauffage. Nous avons d'ailleurs remarqué antérieurement<sup>1\*</sup> que la perte de poids observée au cours de la calcination ne correspond à la perte de poids théorique (c'est-à-dire à la transformation quantitative exacte de l'hydrogénocarbonate en carbonate) que pour une zone de température assez étroite.

D'un autre côté, il est à remarquer que la courbe représentant les variations du „pouvoir titrant" du produit de la calcination pendant 2 heures de l'hydrogénocarbonate de sodium diffère très nettement de celle obtenue dans les mêmes conditions dans le cas de l'hydrogénocarbonate de potassium<sup>1</sup>. Cette dernière comportait en effet un palier très net pour une température de chauffage comprise entre 250° et 350°. Il en résulte sur le plan pratique que l'emploi de l'hydrogénocarbonate de potassium est préférable à celui de sodium pour l'obtention d'une base de référence en acidimétrie, et ceci en dehors du fait que le sel courant du commerce est plus pur que celui de sodium<sup>\*\*</sup>.

2. *Comparaison entre le pouvoir titrant du produit de la calcination du bicarbonate de sodium et celui de la calcination du carbonate neutre de sodium*

Mais si, dans les conditions de nos expériences, le pouvoir titrant du produit de la calcination du bicarbonate de sodium varie suivant la température de chauffage, il n'en est pas de même dans le cas du produit de la calcination du carbonate neutre de sodium. La Fig. 2 montre que pour ce dernier le "pouvoir titrant" est rigoureusement constant ainsi que d'ailleurs l'avaient déjà montré DUPUIS ET DUVAL<sup>2</sup>.

La durée du chauffage ne semble pas non plus avoir d'influence sur le pouvoir titrant car ce pouvoir titrant a été trouvé exactement identique pour une durée de chauffage de 20 heures au lieu de 2 heures.<sup>\*\*\*</sup>

Comme la calcination de l'hydrogénocarbonate et celle du carbonate de sodium ont été conduites de façon rigoureusement identique, il s'ensuit que le produit de la calcination de l'hydrogénocarbonate n'est pas identique à celui de la calcination du

\* Une erreur de dactylographie, dont nous nous excusons, a fait reproduire (Tableau I, p. 15) un chiffre erroné. Au lieu de 71.91 il fallait lire 51.91.

\*\* C'est ainsi qu'il est d'usage courant dans notre laboratoire d'utiliser de préférence le sel de potassium toutes les fois qu'il est nécessaire de laisser en contact de l'iode en milieu bicarbonaté au cours de déterminations analytiques fines. L'usage du sel de sodium de pureté courante, dans ce cas, amène des consommations anormales d'iode. Ces erreurs doivent être attribuées à une impureté du bicarbonate de sodium puisqu'elles disparaissent si l'on soumet ce produit à un lavage préalable.

\*\*\* Nous noterons cependant qu'un certain nombre d'auteurs ont observé, mais dans des conditions expérimentales différentes des nôtres (courant d'azote, avec ou sans vapeur d'eau), une nette décomposition du carbonate de sodium à des températures peu élevées. C'est ainsi que tout récemment JANJIC, BRINER ET PAILLARD<sup>4</sup> ont observé une décomposition dès 100° en opérant sous courant d'azote en présence de vapeur d'eau.

carbonate neutre correspondant, tout au moins dans les conditions de nos essais.

Sur le plan pratique, on ne peut donc pas, sans risque d'erreurs, utiliser indifféremment ces produits comme base de référence en acidimétrie.

Ces conclusions s'accordent avec celles de WALDBAUER, McCANN ET TULEEN<sup>3</sup> qui ont montré que le carbonate de sodium obtenu par calcination du bicarbonate contient des impuretés que les auteurs pensent être de l'oxyde de sodium. Ils établissent que ces impuretés peuvent être éliminées par lavage à l'alcool et que le produit ainsi obtenu peut alors être chauffé sans altération de son pouvoir titrant.

Ces mêmes conclusions s'accordent également, mais bien à l'insu de l'auteur, avec l'expérience effectuée par LASSIEUR<sup>5</sup>, dans des conditions opératoires un peu différentes des nôtres.

A condition de laisser de côté les calculs et le raisonnement qui nous paraissent erronés, cette expérience s'établit comme suit:

3.5 g environ de bicarbonate de sodium sont chauffés à 200° jusqu'à poids constant. Le produit obtenu pèse 2.2225 g. Le poids de ce même produit, après chauffage à 600°, est de 2.2165 g. La quantité de HCl N versée pour le titrage = 41.9 ml.

Avec le premier produit la quantité de HCl versée devrait être évidemment la même soit 41.9 ml et le titre trouvé pour la solution aurait été de  $\frac{1000 \cdot 2.2225}{53 \cdot 41.9} = 1.0014N$ ; dans le second

cas le titre est:  $\frac{1000 \cdot 2.2165}{53 \cdot 41.9} = 0.9988N$ .

Il s'ensuit entre les deux résultats une différence de 2.6 p. 1000 dans le titre de la solution acide dosée. Cette différence est du même ordre de grandeur que celles de la Fig. 1.

Nous remercions M. le Professeur FLEURY pour l'intérêt qu'il a bien voulu prendre à ce travail.

### RÉSUMÉ

Les auteurs montrent expérimentalement que l'emploi du produit brut de la calcination de l'hydrogénocarbonate de sodium comme substance de référence en acidimétrie est à déconseiller.

### SUMMARY

Experiments have shown that it is not advisable to use the crude product of the calcination of sodium bicarbonate as a standardization substance in acidimetry.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Autoren zeigen experimentell, dass von der Anwendung des rohen Kalzinationsproduktes von Natriumbikarbonat als Bezugssubstanz bei der Säure-Basen-Titration abzuraten ist.

### BIBLIOGRAPHIE

- A. DESJOBERT ET F. PETEK, *Anal. Chim. Acta*, 10 (1954) 10.  
 TH. DUPUIS ET C. DUVAL, *Chim. Anal.*, 33 (1951) 189  
 L. WALDBAUER, D. McCANN ET L. TULEEN, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 6 (1934) 336.  
 D. JANJIC, E. BRINER ET H. PAILLARD, *Helv. Chim. Acta*, 38 (1955) 349.  
 A. LASSIEUR, *Chim. Anal.*, 36 (1954) 227.



## SIMPLE INSTRUMENT FOR TITRIMETRY WITHOUT VISUAL INDICATORS. GASOMETRIC TITRATIONS

## XI. DICHROMATOMETRY

by

OTTO RICHARD GOTTLIEB

*Instituto de Química Agrícola, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, (Brazil)*

The title "gasometric titrations" gives the impression that only systems of sample and titrant which release a gas can be analysed directly by this method. The error of this assumption was shown by examples given in a previous paper<sup>1</sup>, and it will be demonstrated again in the present one.

The disadvantage of potassium dichromate as a volumetric oxidizing agent is that the indicators used with it are rather unsatisfactory<sup>2</sup> owing to its low oxidation-reduction potential, which limits the choice of the indicator, and to the fact that the color change at the end-point is obscured somewhat by the deep green or violet color of the chromic ion.

The difficulty of the indicator can, of course, be avoided by potentiometric titration<sup>3</sup>, but the gasometric titration procedure outlined below is also independent of the color of the sample and has the added advantage that it can be performed with the aid of the very simple and inexpensive instrument described previously<sup>1</sup>.

*Reagents*

Potassium dichromate, 0.5 and 0.1*N* solutions.

Sulfuric acid, 6*N* solution.

Hydrazine sulfate, 0.1*M* solution.

Ferrous ammonium sulfate solutions.

Stannous chloride solutions.

*Procedure*

Transfer 5.00 ml of the sample solution, which contains ferrous (or stannous) ions, to the titration flask, and add 5 ml of the sulfuric acid solution and sufficient hydrazine sulfate (approx. 5 ml of 0.1*M* solution for 0.1*N* titrant). Connect the flask with the buret which contains the titrant. Put the magnetic stirrer in motion and close the stopper on top of the buret. Titrate until the end-point has just been passed somewhat (gas evolution ensues), read the volume of titrant added, wait until the gas has been evolved and read the volume of water displaced from the inverted buret. Continue to add the titrant in definite increments (e.g. 1 ml). At fixed intervals (e.g. 2 minutes) after each addition, read the volume of water displaced. Three such additions are sufficient. Plot the volume of titrant against the volume of water displaced. Extend the straight-line portion of the curve to intersect the abscissa. The intersection marks the end-point.

*Precision and accuracy*

Tables I and II show that the observations made in the previous paper of this series are valid.

*References p. 27*

Taking into consideration exclusively the construction of the graph, the steeper the titration curve (and hence the more concentrated the titrant) the better will be the precision of the analysis.

TABLE I

TITRATION OF FERROUS AMMONIUM SULFATE SOLUTION WITH POTASSIUM DICHROMATE SOLUTION

| <i>ml Fe<sup>2+</sup> solution taken</i> |                      | <i>ml 0.5N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> consumed</i> |            |
|--|----------------------|--|------------|
|  | gasometric titration | external indicator method  | $\Delta$ % |
| 5.00                                     | 1.62                 |  |            |
| 5.00                                     | 1.64                 |  |            |
| 5.00                                     | 1.63                 |  |            |
|  | mean 1.63            | mean 1.63  | 0.00       |
|  |                      | <i>ml 0.1N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> consumed</i> |            |
|  | gasometric titration | external indicator method  | $\Delta$ % |
| 5.00                                     | 5.16                 |  |            |
| 5.00                                     | 5.16                 |  |            |
|  | mean 5.16            | mean 5.17  | -0.19      |
| 5.00                                     | 5.04                 |  |            |
| 5.00                                     | 5.06                 |  |            |
|  | mean 5.05            | mean 5.05  | 0.00       |
| 5.00                                     | 3.20                 |  |            |
| 5.00                                     | 3.18                 |  |            |
| 5.00                                     | 3.18                 |  |            |
| 5.00                                     | 3.25                 |  |            |
|  | mean 3.20            | mean 3.18  | +0.63      |

TABLE II

TITRATION OF STANNOUS CHLORIDE SOLUTION WITH POTASSIUM DICHROMATE SOLUTION

| <i>ml Sn<sup>2+</sup> solution taken</i> |                      | <i>ml 0.5N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> consumed</i> |            |
|--|----------------------|--|------------|
|  | gasometric titration | indicator ferroin  | $\Delta$ % |
| 5.00                                     | 4.78                 |  |            |
| 5.00                                     | 4.74                 |  |            |
|  | mean 4.76            | mean 4.77  | -0.21      |
|  |                      | <i>ml 0.1N K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> consumed</i> |            |
|  | gasometric titration | indicator ferroin  | $\Delta$ % |
| 5.00                                     | 5.20                 |  |            |
| 5.00                                     | 5.16                 |  |            |
| 5.00                                     | 5.20                 |  |            |
|  | mean 5.19            | mean 5.14  | +0.97      |

### Interferences

A number of anionic and cationic oxidants are capable of reacting with hydrazine in acid solution. However, either the presence of such substances is incompatible with the presence of ferrous ion in the sample solution, or the reactions are too slow at room temperature in acid solution — as in the case of ferric ion<sup>3</sup> — to cause interference.



## DISCUSSION

An evident solution for the case in which sample and reagent do not release directly a gas, is the use of a titrant which does release one with excess reagent. Nevertheless it is often possible to use a direct gasometric titration procedure by adding to the sample solution a substance which will release a gas with the titrant. There are several requirements to be fulfilled by such a substance: (1) it must not react with the sample under the conditions of the analysis; (2) its reaction velocity with the titrant must not be greater than that of the sample itself. In fact a substance can be considered ideally suited if its reaction with the titrant starts only when all, or nearly all, of the sample has reacted. This condition is by no means vital, and even if sample and substance react at approximately the same rate with the titrant, the substance can serve as gasometric indicator. In this case it must be added in such a quantity that when all the sample has reacted, the titrant still encounters sufficient indicator to allow the construction of the straight-line portion of the titration curve.

The reaction between hydrazine and dichromate



is a limiting reaction which can be approached but not realized<sup>4</sup>. Nevertheless, for the purpose of the present work it is sufficient that a straight-line titration curve results as long as a regular excess of hydrazine is present.

If, as in organic oxidation methods, an excess of dichromate must be used, an excess of ferrous solution of known concentration can be added and back-titrated with dichromate solution as shown above.

Since the whole quantity of titrant needed to react with the sample is added very rapidly and the solution is covered near the end-point by a layer of nitrogen, errors due to aerial oxidation of the sample are minimized in the present method. Preliminary experiments indicated the possibility of titrating titanous salts by the procedure described in this paper.

## ACKNOWLEDGEMENT

The author is indebted to Dr TAYGOARA FLEURY DE AMORIM, director of the Instituto de Química Agrícola, for the opportunity of carrying out this work at the Institution, and to the Conselho Nacional de Pesquisas for financial support.

## SUMMARY

Even ions which do not release gases with a certain titrant can be determined by direct gasometric titration. To achieve this end, a substance which liberates a gas with the titrant, must be added to the sample solution. The end-point of the main reaction can be read from the gasometric titration curve of this indicator substance.

This principle is applied in the present paper to the titration of ferrous and stannous ions by potassium dichromate. Hydrazine sulfate serves as indicator. The results are comparable in precision and accuracy to the values obtained by the conventional visual end-point titrations.

## RÉSUMÉ

Même les ions qui ne libèrent pas des gaz avec le réactif titrant peuvent être dosés par titration gazométrique directe. Pour cela, on introduit une autre substance libérant un gaz avec le réactif. Le point final de la réaction principale peut être déterminé à partir de la courbe de titration

gazométrique de cette substance-indicateur. Ce procédé a été appliqué ici à la titration des ions fer(II) et étain(II) par le dichromate de potassium; le sulfate d'hydrazine sert d'indicateur. Les résultats sont comparables comme précision et exactitude aux valeurs obtenues par les méthodes usuelles.

### ZUSAMMENFASSUNG

Selbst diejenigen Ionen, welche mit dem zur Titration verwendeten Reagenz kein Gas bilden, können durch direkte gasometrische Titration bestimmt werden. Man gibt noch eine andere Substanz dazu, welche mit dem Reagenz ein Gas freigibt. Der Endpunkt dieser Hauptreaktion, kann an Hand der gasometrischen Titrationskurve dieser Indikator-Substanz bestimmt werden. Dieser Vorgang wurde hier für die Titration der Eisen(II) und Zinn(II)-Ionen mit Kaliumbichromat angewandt. Das Hydrazinsulfat dient als Indikator. Die Resultate sind in Bezug auf Präzision und Exaktheit mit den Werten der üblichen Methoden vergleichbar.

### REFERENCES

- <sup>1</sup> O. R. GOTTLIEB, *Anal. Chim. Acta*, 13 (1955) 531.
- <sup>2</sup> H. F. WALTON, *Principles and Methods of Chemical Analysis*, Prentice-Hall, Inc., New York, 1952, p. 287.
- <sup>3</sup> E. J. CUY, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 1810.
- <sup>4</sup> E. J. CUY AND W. C. BRAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 46 (1924) 1786.

Received March 14th, 1955

## STUDY OF INTERFERENCES IN THE IODOMETRY OF TIN ITS APPLICATION TO ORE ANALYSIS

by

RODRIGO A. GUEDES DE CARVALHO

*Laboratórios Kudi, Porto (Portugal)*

Owing to the great interest that our country and particularly this laboratory has in the analysis of tin ores, we decided some time ago to initiate a systematic study of the possible interferences in that analysis.

It may be said that this study began with a previous work of ours<sup>1</sup>, in which a critical study was made of several methods for the determination of tin in its ores. In that work we arrived at the conclusion that the best method now in use for the determination of tin is the iodate method, which is almost universally followed. Furthermore, in that work we indicated the interferences cited up to that time in the technical literature, and we made a detailed study of the most important interference in this country, namely that of tungsten.

The paper now presented is related to the interference of molybdenum, and in further papers we will describe our examinations of other interferences cited, and of some not yet cited in the literature.

### INTERFERENCE OF MOLYBDENUM

#### I. INTRODUCTION

The occurrence of tin and molybdenum simultaneously in some natural products which we analysed, made us decide to consult the literature on the interference of molybdenum in tin determination. We found no important work on the matter, but only a few vague references.

MELLOR AND THOMPSON<sup>2</sup> said that in the titration of tin after reduction with nickel, the presence of molybdenum does not interfere, but the brown colour of the solution makes the observation of the end-point difficult or even impossible. Nevertheless, WEINIG AND SCHODER<sup>3</sup> found that the presence of elements partially or totally reduced by nickel in strong acid solution and oxidized afterwards by iodine, causes high results for tin. Molybdenum and vanadium are in the above condition, and these elements may occasionally be present in tin ores.

It is obvious that although both books cited are classics, the opinions about this matter are conflicting.

In another classic work, that of HILLEBRAND AND LUNDELL<sup>4</sup>, it is said that in the determination of tin, when lead is used as reductor, the presence of molybdenum, chromium or vanadium leads to high results because those elements are reduced and consume iodine during the titration.



CHARLOT<sup>5</sup> when describing the determination of tin by volumetry with bromate, says: "Mo (VI) is reduced by zinc, and slightly by antimony, consuming bromate during the titration of tin".

Finally, in a recent paper by DUPRAW<sup>6</sup>, emphasis is placed on the problem of the determination of tin in titanium alloys containing molybdenum. The author concludes that molybdenum interferes in an erratic manner. He obtains an almost total elimination of the interference by previous oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) before the final titration. However, slightly high results are always obtained which are supposed to be due to the slight oxidation of the Mo(V) by the iodate.

The references we have just cited, the only ones we found, are concerned with reductions by nickel, zinc and antimony, and titrations with iodate and bromate. However, as the method we used was the reduction with aluminium followed by titration with iodate, which was adopted after a careful examination of all the existing methods, the study of the interference of molybdenum in this method became necessary.

## 2. STUDY OF PURE SOLUTIONS OF TIN AND MOLYBDENUM

### Reagents

Tin "Baker"  
Molybdic acid "Baker & Adamson" (99.5%  $\text{MoO}_3$ )  
Aluminium (in sheets) "Merck"  
Iron powder "B.D.H."  
Hydrochloric acid ( $d=1.19$ ) "Merck"  
Sodium hydroxide "Merck"  
Iodine "May & Baker"  
Potassium iodide "Riedel"  
Soluble starch "Riedel" (2% solution)

All the reagents were analytical grade.

### Solutions used

*Tin solutions* were prepared by dissolving *ca.* 7 g of tin in 100 ml of HCl ( $d=1.19$ ) in a 1000 ml volumetric flask and then making it up to the mark with distilled water.

Solution I - 7.2036 g of tin

Solution II - 7.2196 g of tin

*Molybdenum solution* was prepared by dissolving 3.0149 g of dried  $\text{MoO}_3$  in 50 ml of water containing 10 g of NaOH, warming slightly to facilitate solution. After cooling, it was diluted to 1000 ml, giving a solution in which 1 ml = 0.002 g of Mo.

*Iodate-iodide solution* was prepared by the same technique already indicated in a former paper<sup>1</sup>, giving a solution approximately 0.15*N*, containing 56 g of KI per litre.

### Experimental design

We usually establish a previous design of each investigation in order for it to be possible, when necessary, to apply statistical analysis to the results obtained. Of course statistics are not always needed, but when they are, much time is saved by the use of such a design.

In Table I the established design is summarized using the symbol  $S_{Sn}$  for "tin solution" and  $S_{Mo}$  for "molybdenum solution".

Experiments 1, 2, 3 and 4 were prepared by adding to the two solutions of tin and molybdenum 75 ml of HCl and enough water to make up 200 ml; the final solution must be 40% (v/v) in HCl. For the same reason, in experiments 5, 6, 7 and 8, 77.5 ml of HCl were added; in the experiments 9, 10, 11 and 12, 79 ml, and in the experiments 13, 14, 15 and 16, 80 ml of HCl were added. In each case the final volume of 200 ml was made up by addition of water.

All the experiments were conducted in duplicate or sometimes even in triplicate.

TABLE I

|          | $S_{Sn}$ |       |       |      |
|----------|----------|-------|-------|------|
|          | 50 ml    | 25 ml | 10 ml | 0 ml |
| $S_{Mo}$ |          |       |       |      |
| 50 ml    | 1        | 5     | 9     | 13   |
| 25 ml    | 2        | 6     | 10    | 14   |
| 10 ml    | 3        | 7     | 11    | 15   |
| 0 ml     | 4        | 8     | 12    | 16   |

### Procedure

Each of the solutions already indicated was prepared in a 500 ml conical flask. Then 1.5 g of aluminium were added, the flask was stoppered with a cork pierced by a glass tube dipped in a saturated solution of  $\text{NaHCO}_3$ . Once the aluminium is dissolved (20 to 30 minutes) the flask must boil gently in order to dissolve the tin sponge. The flask is immediately cooled in cold water, keeping the tube always dipped in the  $\text{NaHCO}_3$  solution. After total cooling the cork is removed, a small piece of  $\text{CaCO}_3$  and 2 ml of starch solution are added, and the solution is rapidly titrated with  $\text{KIO}_3$  - KI solution.

### Results

For easier comparison the results were grouped together in Table II.

TABLE II

|   |                                  |   |                                  |    |                               |    |                    |
|---|----------------------------------|---|----------------------------------|----|-------------------------------|----|--------------------|
| 1 | 35.90 ml<br>36.70 ml             | 5 | 15.20 ml<br>13.65 ml<br>12.80 ml | 9  | 5.75 ml<br>5.10 ml<br>5.60 ml | 13 | 0.05 ml<br>0.20 ml |
| 2 | 42.00 ml<br>39.70 ml             | 6 | 19.75 ml<br>19.20 ml<br>18.80 ml | 10 | 8.10 ml<br>8.60 ml<br>8.20 ml | 14 | 0.05 ml<br>0.15 ml |
| 3 | 43.20 ml<br>43.20 ml             | 7 | 21.60 ml<br>21.60 ml             | 11 | 8.60 ml<br>8.60 ml<br>8.60 ml | 15 | 0.05 ml<br>0.10 ml |
| 4 | 42.80 ml<br>42.95 ml<br>42.90 ml | 8 | 21.40 ml<br>21.50 ml<br>21.45 ml | 12 | 8.35 ml<br>8.45 ml<br>8.45 ml | 16 | 0.05 ml<br>0.05 ml |

### Observations on the experiments

(a) In experiments 1 to 12 the first figure of each group was obtained by slow addition of the iodate with slight stirring, as we did not know the end-point. The second and third experiments were performed by the addition of 95% of the total volume of iodate all at once, and without stirring, and then drop by drop until the end-point.

(b) The first experiments of groups 13 to 16 were obtained using as indicator 2 ml of 2% starch solution containing 2.5% KI. In the second ones the indicator was only 2 ml of 2% aqueous starch solution.

(c) The experiments of the first row presented a deep pink colour after reduction by the aluminium, those of the second row showed a pinkish yellow colour, those of the third row were light yellow and those of the fourth row were colourless.

(d) It was observed that in all the experiments containing molybdenum, when the solution is exposed to the air after the end-point has been reached, the blue final colour faded slowly. If a drop of iodate was then added the blue colour returned, but afterwards it faded again.

### Conclusions

As the results are so dissimilar we may, even without using statistical analysis, arrive at the following conclusions:

1. A marked interference was observed in the tin determination when molybdenum is present. This interference consists of a slight increase of the iodate consumption when the amount of molybdenum is small (*ca.* 0.02 g), and a marked decrease of the consumption with greater amounts of molybdenum.

2. The above cited consumption decrease is greater or less according to the amount of molybdenum present.

3. The results obtained in the presence of great amounts of molybdenum (0.05 to 0.10 g) are low and fluctuating and seem to be even lower when the titration is made quickly.

4. The results of the last column show that in the absence of tin, the molybdenum does not interfere, *i.e.*, it does not consume iodate.

5. The observation (d) of the preceding section shows that there is probably a slight oxidation of the molybdenum by the iodate, which would explain the slow fading of the blue colour.

### 3. STUDY OF SOLUTIONS OF TIN AND MOLYBDENUM CONTAINING IRON

Since in the determination of tin in natural products there is always some iron present, either from the crucible in which the disaggregation took place, or from the treatment with "ferrum reductum" which is made to eliminate some existing interferences, we decided to repeat some of the former experiments after previous addition of iron to the solution.

TABLE III

Design of experiments

In each case the solution resulting from the addition of tin and molybdenum solutions, was made up to 100 ml with distilled water.

| $S_{Sn}$<br>$S_{Mo}$ | 50 ml | 10 ml |
|----------------------|-------|-------|
|                      |       |       |
| 50 ml                | A     | E     |
| 25 ml                | B     | F     |
| 10 ml                | C     | G     |
| 0 ml                 | D     | H     |



### Experimental

To the above-mentioned 100 ml are added 50 ml HCl and 50 ml H<sub>2</sub>O, in a 400 ml beaker. After the addition of 1.5 g of "ferrum reductum", the solution is heated in a water-bath until the iron is completely dissolved. Then 0.2 g more iron is added and the filtration is performed into a 500 ml conical flask. The filter is washed with 10% hydrochloric acid (twice in the beaker and 4 times in the filter). A piece of pure aluminium (1.5 g) is then added to the solution in the flask which is stoppered with a cork as already described, and the dissolution is completed without further warming. The flask is then opened, and more HCl (50 ml) and a fragment of aluminium are added (in order to counteract the action of any small amount of air which could have entered, or traces of free chlorine from the HCl). After the flask is again stoppered, it is boiled until the tin sponge is completely dissolved, then it is removed, cooled and the titration is performed as already described.

### Results

The colours of the reduced solutions are more or less the same as those indicated in the former chapter, being only slightly modified by the green colour of the ferrous ion.

TABLE IV

|   |                      |   |                    |
|---|----------------------|---|--------------------|
| A | 46.90 ml<br>46.90 ml | E | 8.60 ml<br>8.60 ml |
| B | 46.90 ml<br>46.80 ml | F | 8.60 ml<br>8.60 ml |
| C | 46.80 ml<br>46.80 ml | G | 8.60 ml<br>8.60 ml |
| D | 46.70 ml<br>46.60 ml | H | 8.50 ml<br>8.50 ml |

### Conclusions

The results obtained allow the following conclusions:

1. Whenever a ferrous salt is present in a tin-molybdenum solution, the interference of the latter in the titration of tin is shown by a slight increase of iodate consumption (0.10 to 0.30 ml).
2. Increase seems to be greater when greater amounts of tin are present.
3. When the amount of tin is higher, the increase in the consumption seems to be proportional to the amount of molybdenum.
4. When the amount of tin present is small, no increase in iodate consumption is observed.

### 4. DISCUSSION

In order to give a more logical sequence to the discussion of the results, we shall examine the following cases separately: reduction of Mo, Mo-Sn and Mo-Sn-Fe solutions by aluminium.

#### *Reduction of molybdenum solutions by aluminium*

Though CHARLOT (*loc. cit.*) has cited several reductions of molybdenum by metals in acid medium, he said nothing about aluminium. However, in a recent paper by RIEGEL AND SCHWARTZ<sup>7</sup>, a very detailed study of the reduction of molybdenum by aluminium in acid medium, is made. The authors said that nothing more than a brief reference by WILLARD AND FURMAN<sup>8</sup> was found on this subject. According to RIEGEL AND SCHWARTZ, a hydrochloric (2*M*) or sulphuric (1.25*M*) solution of molybdenum when treated by an excess of aluminium (sheet or powder), in nitrogen

atmosphere, turns from colourless to orange [ $\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ ], and afterwards to green [ $\text{Mo(V)} \rightarrow \text{Mo(III)}$ ]. As we had not reached exactly the same results, since experiments 13 to 16 of Table II gave pinkish orange solutions indicating  $\text{Mo(V)}$ , we decided to carry out some supplementary experiments in conditions more similar to those of the cited authors. In fact the acidity utilized by us in our experiments was  $4M$  and the aluminium was in wire form.

We carried out six experiments all of them containing 0.1 g of Mo and a total volume of 200 ml, the reduction being effected with 2 g of Al.

TABLE V

| Experiment | Conditions                                      | Final colour   |
|------------|---|--|
| 1          | HCl ( $4M$ )-Al (sheet)                         | Orange pink  |
| 2          | HCl ( $2M$ )-Al (sheet)                         | Deep orange  |
| 3          | $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $1.25M$ )-Al (sheet)  | Dark brown (even after 8 hours of boiling, the Al was not completely dissolved)              |
| 4          | HCl ( $4M$ )-Al (powder)                        | Orange   |
| 5          | HCl ( $2M$ )-Al (powder)                        | Deep orange (in the beginning the solution was green, changing to orange during the boiling) |
| 6          | $\text{H}_2\text{SO}_4$ ( $1.25M$ )-Al (powder) | Dark green   |

Experiments 1 and 4 when titrated with iodate consumed 2 drops, and experiments 2 and 5 consumed *ca.* 0.6 ml.

So far, from the results obtained, we may conclude that in  $4M$  HCl it is not possible to get  $\text{Mo(III)}$ , but only  $\text{Mo(V)}$ . Working under the conditions mentioned above and without nitrogen atmosphere, in  $2M$  HCl, we get a mixture of  $\text{Mo(III)}$  and  $\text{Mo(V)}$  as is demonstrated by the dark colours of the solutions as well as by the titration results obtained. In sulphuric medium the obtaining and conservation of  $\text{Mo(III)}$  appears to be easier.

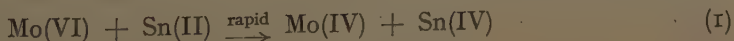
This is our interpretation of the apparent discrepancy between our results and those of RIEGEL AND SCHWARTZ.

The results of experiments 13 to 15 of Table II are easily understandable: — In those experiments, as the medium is  $4M$  HCl,  $\text{Mo(VI)}$  was reduced by aluminium to  $\text{Mo(V)}$  which, according to DUPRAW (*loc. cit.*) and our own observations, is slowly oxidized by  $\text{KIO}_3$ , this oxidation being dependent on the molybdenum concentration and on the rate of titration. This is the reason why, although the titration rates were similar, the figures obtained were, respectively, 0.20, 0.15 and 0.10 ml of  $\text{KIO}_3$ .

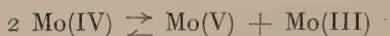
#### Reduction of Sn-Mo solutions by aluminium

A recent paper by CROUTHAMEL AND JOHNSON<sup>9</sup> on the spectrophotometry of molybdenum, has enabled us to find a satisfactory explanation for the results obtained.

According to those authors, when an excess of  $\text{SnCl}_2$  is used, the following reaction is observed:



immediately followed by the dismutation of  $\text{Mo(IV)}$ :



In chloride medium ( $> 3M$  hydrochloric acid) the reactions (1) and (2) are followed by



In our case (reductions by aluminium) Mo(VI) would be reduced to Mo(V), but as all the tin present was also reduced to Sn(II), reaction (3) would probably take place immediately followed by reaction (2). Consequently the final solution would have the molybdenum as Mo(V) and Mo(III), Mo(V) probably dominating judging from the solution colour.

As the reduction of Mo(V) to Mo(III) was effected by Sn(II), which consequently was transformed into Sn(IV), when we titrated the final solution the iodate consumption was less than when molybdenum is not present.

Although equilibrium (3) is displaced to the left due to the disappearance of Sn(II) during the titration, we must bear in mind that the high concentration of Mo(V) impedes that displacement, preventing the total amount of Sn(IV) from being transformed into Sn(II).

Whenever the titration was performed very rapidly, a smaller consumption of iodate was observed. This fact could be attributed to the low speed of reaction (3) from right to left.

As one would expect, it is observed that the higher the concentrations of Sn and Mo (experiments 1, 2, 5 and 6) the greater are the differences obtained. However in experiments 9 and 10, notwithstanding the high Mo content, the differences were found to be fewer than in the former ones, which is a proof of the great importance of Sn(II) concentration.

It is curious that when there is a low content of Mo (experiments 3, 7 and 11) a slight increase of theoretical iodate consumption is observed, independent of titration speed. The well-known slight iodate consumption of Mo(V), as well as the slow rate of reaction (3) for low Mo contents, would justify that slight increase of iodate consumption.

### *Reduction of Sn-Mo-Fe solutions by aluminium*

It was again the above-mentioned paper by CROUTHAMEL AND JOHNSON that enabled us to attempt an explanation of the fact observed by us that when iron is present in the solution the anomalies above cited were not observed. In these experiments, as is summarized in Table IV, only that slight increase observed formerly in experiments with small amounts of Mo was noticed.

According to those authors' conclusions, the presence of Fe or Cu in the solution catalyzes the transformation  $\text{Mo(III)} \rightarrow \text{Mo(V)}$ . Consequently, in such ferrous solutions as ours, Mo(III) cannot exist. Assuming that the presence of Mo(III) is, according to our opinion, the cause of the observed anomalies, if our interpretation is correct we should not have consumed any additional amount of iodate, as was actually the case.



## 5. INFLUENCE OF MO IN THE TIN DETERMINATION IN A CASSITERITE

In order to study this influence we carried out the four following experiments:

1. 0.5000 g of finely ground ore was fused with 4 g of  $\text{Na}_2\text{O}_2$  in an iron crucible. After leaching with 80 ml water in a 250 ml beaker, the solution was acidified by treating with 50 ml HCl ( $d=1.19$ ). Then 1.5 g of iron powder was added to the solution, which was heated in a water-bath and filtered into a 500 ml conical flask. The filter was washed 6 times with 10% HCl. A piece of aluminium wire 1.5 g was then introduced into the flask, which was stoppered as usual. After the Al was completely dissolved the flask was opened and 50 ml of HCl 10.5 g of Al were added. After having stoppered the flask once more, the contents were boiled until all was dissolved, then cooled and titrated in the manner already described.
2. 0.5000 g of ore and 0.1508 g of  $\text{MoO}_3$  (weight containing 0.1000 g Mo) were fused and treated exactly the same way.
3. 0.5000 g of ore + 0.0754 g  $\text{MoO}_3$  (equivalent to 0.0500 g Mo) were treated in the same way.
4. 0.0500 g of ore + 0.0151 g  $\text{MoO}_3$  (equivalent to 0.0100 g Mo) were treated in the same manner.

All the experiments were duplicated. All the final solutions were greyish pink, which is perhaps due to the mixing of the orange colour of Mo(V) with the green colour of Fe(II).

The following results were obtained:

|             |             |
|-------------|-------------|
| 1. 41.10 ml | 3. 41.10 ml |
| 41.10 ml    | 41.30 ml    |
| 2. 41.15 ml | 4. 41.20 ml |
| 41.20 ml    | 41.20 ml    |

These figures help to confirm our previous conclusions that in solutions containing tin the interference of molybdenum is limited to a very slight increase in iodate consumption.

This very slight increase is within the limits of experimental errors, and therefore seems worth while to make use of a modified method when tin concentrates containing Mo have to be analysed. Furthermore, Mo occurrence in tin concentrates is rare and never in large amounts.

But when the tin determination is carried out in some ores not yet worked, or in ore treatment residues, large amounts of Mo and small amounts of Sn may be found, and then a modified method must be used.

## MODIFICATION OF TIN DETERMINATION METHOD IN ORES WHEN MOLYBDENUM IS PRESENT

The modification envisaged by us is based on the one already presented by LAMBIE and SCHOELLER<sup>10</sup>, in which Sn is retained by  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in strong ammonia medium, while Mo passes in solution.

As the molybdenum present in tin ores is generally in the form of  $\text{MoS}_2$ , the attack of the ore by  $\text{HNO}_3$  would be enough to dissolve all the Mo. But in order to render soluble the wolfram that is almost always present in these ores, we tried the attack with strongly nitric aqua regia.

Afterwards, without filtering, the solution is neutralized and made distinctly alkaline with ammonia in order to precipitate the iron present (if there is only a small amount of iron, as in cassiterites, we add an iron salt). The  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipitate retains by adsorption the small quantity of tin that might have been dissolved by the action of aqua regia. After filtration we have in the precipitate all the tin, either as non-attacked cassiterite or as dissolved but retained by  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . The wolfram and molybdenum (and copper if it exists) pass in the filtrate. The precipitate and paper are burned in an iron crucible, and the residue fused with  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . After this point the tin determination is carried out as already described.

### Procedure

#### (a) In the absence of wolfram

Place 0.5000 g of ore in a 250 ml beaker and add 50 ml  $\text{HNO}_3$  ( $d=1.50$ ). Cover the beaker and then gently boil for two hours in order to effect the attack of the molybdenum ore. Cool and dilute to 120 ml. Now, if the iron content of the ore is very low, as in cassiterites, it is advisable to add some millilitres of an iron salt solution (say, 5 ml of a 10%  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  solution). Neutralize, add an excess of 20 ml of  $\text{NH}_4\text{OH}$  ( $d=0.925$ ) and a small quantity of pulp. Boil for 2 minutes and filter immediately afterwards, washing with hot 2% solution of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . If the Mo content of the ore is high it is advisable to dissolve the precipitate with diluted  $\text{HNO}_3$  (1:1) and re-precipitate in the same way. If the Mo content is low it is not necessary to perform this operation.

Burn the precipitate and paper in an iron crucible, and proceed with the tin determination as already described.

#### (b) In the presence of wolfram

Place 0.5000 g of ore in a 250 ml beaker and add 50 ml  $\text{HCl}$  ( $d=1.19$ ). Cover the beaker and heat for 2 hours at 60–70° C. Remove the cover and, at the same temperature, evaporate to 10–15 ml. Add 10 ml conc.  $\text{HNO}_3$  and evaporate again to 10 ml. Once more add 10 ml  $\text{HNO}_3$  and evaporate. Dilute to 120 ml with water and follow, after this point, the method just described in (a).

This alteration of the attack is necessary because the wolframite is not easily attacked by  $\text{HNO}_3$  alone.

### Results

In order to verify the influences both of the attack and of the molybdenum in the final result, several experiments with a tin concentrate ( $\text{Sn} = 71.82\%$ ) were carried out. Table VI summarizes them.

TABLE VI

| Experiment No. | Ore taken g | $\text{MoO}_3$ taken g | $\text{HCl}$ added ml                       | $\text{HNO}_3$ added ml | 10% $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ sol. added ml | Iodate consumed ml |
|----------------|-------------|------------------------|---|-------------------------|--|--------------------|
| 1              | 0.5000      | —                      | directly fused with $\text{Na}_2\text{O}_2$ | —                       | —  | 42.45              |
| 2              | 0.5000      | —                      | directly fused with $\text{Na}_2\text{O}_2$ | —                       | —  | 42.45              |
| 3              | 0.5000      | —                      | —   | 70                      | 5  | 42.40              |
| 4              | 0.5000      | —                      | —   | 70                      | 5  | 42.45              |
| 5              | 0.5000      | —                      | 50  | 10+10                   | 5  | 42.35              |
| 6              | 0.5000      | —                      | 50  | 10+10                   | 5  | 42.40              |
| 7              | 0.5000      | 0.1508                 | —   | 70                      | 5  | —                  |
| 8              | 0.5000      | 0.1508                 | —   | 70                      | 5  | 42.35              |
| 9              | 0.5000      | 0.1508                 | 50  | 10+10                   | 5  | 42.35              |
| 10             | 0.5000      | 0.1508                 | 50  | 10+10                   | 5  | 42.40              |

marked difference among the figures obtained has been observed. In order to verify the method with mixed ores of Sn-W-Mo, we have selected three samples with the following composition:

|                   | Sample A | Sample B | Sample C |
|-------------------|----------|----------|----------|
| WO <sub>3</sub> % | 20.57    | 18.34    | 25.00    |
| Sn %              | 2.94     | 8.36     | 19.49    |

We carried out tin determinations in the samples, using the method described. In some experiments, a certain quantity of a molybdenum concentrate (molybdenite with 56.18% Mo) was added.

The results obtained are summarized in Table VII.

TABLE VII

| Sample | Weight taken<br>g | Molybdenite added<br>g | Iodate consumed<br>ml<br>(1 ml = 0.00816 g Sn) | Tin found<br>% | Mean<br>% | Differences<br>% |
|--------|-------------------|------------------------|--|----------------|-----------|------------------|
| A      | 0.5000            | —                      | 1.80   | 2.94           | 2.97      | +0.03            |
| A      | 0.5000            | —                      | 1.85   | 3.01           |           |                  |
| A      | 0.5000            | 0.5000                 | 1.85   | 3.01           |           |                  |
| A      | 0.5000            | 0.5000                 | 1.80   | 2.94           |           |                  |
| B      | 0.5000            | —                      | 5.10   | 8.32           | 8.32      | -0.04            |
| B      | 0.5000            | —                      | 5.15   | 8.40           |           |                  |
| B      | 0.5000            | 0.5000                 | 5.10   | 8.32           |           |                  |
| B      | 0.5000            | 0.5000                 | 5.05   | 8.24           |           |                  |
| C      | 0.5000            | —                      | 11.95  | 19.50          | 19.52     | +0.03            |
| C      | 0.5000            | —                      | 12.05  | 19.66          |           |                  |
| C      | 0.5000            | 0.5000                 | 12.00  | 19.58          |           |                  |
| C      | 0.5000            | 0.5000                 | 11.85  | 19.32          |           |                  |

## SUMMARY

The interference of molybdenum when tin is determined by iodate titration after reduction with aluminium, has been studied. A similar study was made of solutions also containing iron. It was concluded that the interference in these solutions is almost non-existent. The results are discussed. A modified method for tin determination in ores containing molybdenum was proposed.

## RÉSUMÉ

La perturbation causée par le molybdène lors du dosage de l'étain par titration au iodate, après réduction à l'aluminium, a été étudiée. Une étude analogue a été effectuée avec des solutions renfermant également du fer; on est arrivé à la conclusion que l'interférence dans ces solutions est alors presque inexistante. Les résultats sont discutés. Une méthode modifiée pour le dosage de l'étain dans les minerais renfermant du molybdène a été proposée.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die durch Molybdän während der Bestimmung des Zinns mittels einer Titration mit Jodat nach Reduktion mit Aluminium, verursachte Störung wurde untersucht. Es wurde eine gleiche Versuchsreihe ausgeführt mit Lösungen, die ebenfalls Eisen enthalten. Man kam zu dem Ergebnis, dass fast keine Störung in diesen Lösungen besteht. Die Resultate werden diskutiert. Wird eine modifizierte Methode für die Bestimmung von Zinn in Mineralen, welche Molybdän enthalten, vorgeschlagen.



## REFERENCES

- <sup>1</sup> R. GUEDES DE CARVALHO, *O doseamento de estanho em minérios de estanho*, (Thesis), Porto, 1952.
- <sup>2</sup> J. W. MELLOR AND H. V. THOMPSON, *A treatise on quantitative inorganic analysis*, Charles Griffin and Co., Ltd., London, 1938, p. 313.
- <sup>3</sup> A. J. WEINIG AND W. P. SCHODER, *Low's Technical Methods of Ore Analysis for Chemists and Colleges*, 11th Ed., John Wiley & Sons, New York, 1939, p. 239.
- <sup>4</sup> W. F. HILLEBRAND AND G. E. F. LUNDELL, *Applied Inorganic Analysis*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1953, p. 292.
- <sup>5</sup> G. CHARLOT AND D. BÉZIER, *Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale*, Masson et Cie, Paris 1949, pp. 426, 496.
- <sup>6</sup> W. A. DUPRAW, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1642.
- <sup>7</sup> E. R. RIEGEL AND R. D. SCHWARTZ, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 410.
- <sup>8</sup> H. H. WILLARD AND N. H. FURMAN, *Grundlagen der quantitativen Analyse — Theorie und Praxis*, Springer, Wien, 1950, p. 166.
- <sup>9</sup> C. E. CROUTHAMEL AND C. E. JOHNSON, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1284.
- <sup>10</sup> D. A. LAMBIE AND W. R. SCHOELLER, *Analyst*, 65 (1940) 281.

Received March 22nd, 1955

## TRICHLOROPHENOXYACETIC ACID AS A REAGENT FOR THE DETERMINATION OF THORIUM

by

SACHINDRA K. DATTA

*Darjeeling Government College, Darjeeling (India)*

Phenoxyacetic acid was first used by PRATT AND JAMES<sup>1</sup> for the quantitative precipitation of thorium. But SMITH AND JAMES<sup>2</sup> showed later that the thorium salt of this acid was slightly soluble in water. RAO and co-workers<sup>3</sup> however, utilized this reagent for the estimation of thorium by the double precipitation method. DATTA AND BANERJEE<sup>4</sup> indicated its unsuitability for the determination of this metal and showed that substituted phenoxyacetic acids like guaiacoxyl- and 2:4-dichlorophenoxyacetic acids were better reagents for thorium than the unsubstituted acid. This fact has further been confirmed in the present paper in which 2:4:5-trichlorophenoxyacetic acid (TCP or 2:4:5-T) has been successfully utilized for the gravimetric determination of thorium. Complete precipitation of thorium with this reagent takes place at a lower pH value *viz.* 2, the corresponding pH for 2:4-D is 2.8. Separation of thorium from metals such as Ca, Ba, Sr, Mg, Al, Ti, *etc.* and the rare earths can also be carried out by this reagent. Zirconium and iron (III) interfere and are coprecipitated along with thorium; iron however, could be separated by a very similar method<sup>5</sup> used in connection with 2:4-D.

## EXPERIMENTAL

*Reagents and chemicals*

D.H. reagent grade 2:4:5-trichlorophenoxyacetic acid was purified by recrystallisation from hot water.

Stock solution of thorium, cerium, and lanthanum nitrates (Merck's reagent) were prepared and their earth contents were determined as usual. The solutions of other metals like Ca, Ba, Sr, Zr, Fe, and Ti *etc.*, were prepared from the AnalaR samples of nitrates and sulphates and the metals were estimated by the standard methods.

*Analytical process*

An aliquot quantity of thorium solution was diluted to 40 ml in a 250 ml beaker, neutralized with Congo-red and to it was added a hot 0.5% solution of 2:4:5-trichlorophenoxyacetic acid. A silky white precipitate appeared at once in the cold, which on continuous stirring or warming soon assumed a granular structure and collected at the bottom of the beaker. The solution should never be boiled as the precipitate becomes slimy and colloidal on boiling. The precipitate was filtered through Whatman No. 42 and washed with 0.1% reagent solution, followed by hot water. The paper and the contents were dried at 110 °C and charred and ignited to thorium oxide in a platinum crucible to a constant weight. The sodium salt of TCP was also used for this determination, to compare its effectiveness with that of the free acid. The procedure was the same, except that a cold solution of the sodium salt (1%) in water was employed. Some of the representative data are given in Table I.

TABLE I  
ANALYSIS OF THORIUM SOLUTION USING TCP AND ITS NA-SALT

| $\text{ThO}_2$ taken<br>(oxalate method)<br>g | TCP<br>g | Diff.<br>mg | $\text{ThO}_2$ found by<br>Na-TCP<br>g | Diff.<br>mg |
|---|----------|-------------|--|-------------|
| 0.0448  | 0.0446   | -0.2        | 0.0448                                 | $\pm 0$     |
| 0.0380  | 0.0380   | $\pm 0.0$   | 0.0382                                 | +0.2        |
| 0.0336  | 0.0334   | -0.2        | 0.0335                                 | -0.1        |
| 0.0224  | 0.0222   | -0.2        | 0.0224                                 | $\pm 0$     |
| 0.0112  | 0.0111   | -0.1        | 0.0113                                 | +0.1        |
| 0.0056  | 0.0053   | -0.3        | 0.0054                                 | -0.2        |
| 0.0028  | 0.0025   | -0.3        | 0.0025                                 | -0.3        |
| 0.0014  | 0.0010   | -0.4        | 0.0011                                 | -0.3        |

### *Influence of pH on the precipitation of thorium*

To find a suitable pH range for the complete precipitation of thorium, determinations were carried out with this reagent (free acid) at different acid concentrations. The pH of the solution was adjusted by adding ammonium acetate buffer. It appears from Table II, that complete precipitation commences from pH 2.

TABLE II  
ESTIMATION OF THORIUM AT DIFFERENT pH VALUES

| $\text{ThO}_2$ taken = 0.0336 g |        |        |        |         |        |        |        |        |
|---------------------------------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|--------|
| pH                              | 1.8    | 2      | 2.6    | 2.8     | 3.2    | 4      | 4.4    | 4.6    |
| $\text{ThO}_2$ obtained (g)     | 0.0308 | 0.0332 | 0.0334 | 0.0336  | 0.0335 | 0.0334 | 0.0334 | 0.0332 |
| Difference (mg)                 | -2.8   | -0.4   | -0.2   | $\pm 0$ | -0.1   | -0.2   | -0.2   | -0.4   |

### *Separation of thorium ion from the cerite earths*

After preliminary experiments it was observed that extraction of thorium from a mixture of thorium-cerium and thorium-cerium-lanthanum could be carried out between pH 2 and 3.5, beyond which contamination of cerite earths occur with the thorium precipitate. The precipitate should be filtered by decantation and thoroughly washed on the filter several times with hot water. A set of results given in Table III, indicates that complete separation of thorium from solutions having thoria-earth oxide ratio up to 1:40, could be carried out with ease, and this ratio is also the same for 2:4-D. So in this respect, 2:4-D and TCP are found to be equally effective reagents for thorium.

### *Extraction of thorium from monazite sand*

The sulphuric acid extract of monazite sand was prepared and purified according to the method of RAGHAVA RAO *et al.*<sup>6</sup> The zirconium and phosphoric free extract was brought to pH 2.6 and thorium was precipitated from it by TCP according to the method described previously. Some of the representative data are given in Table IV.



TABLE III  
 SEPARATION OF THORIUM FROM CERITE EARTHS

| No. | ThO <sub>2</sub> taken<br>g | CeO <sub>2</sub> added<br>g | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> added<br>g | Approx. ratio<br>of thoriacerite<br>earths | ThO <sub>2</sub> obtained<br>g |
|-----|-----------------------------|-----------------------------|---|--|--------------------------------|
| 1.  | 0.0112                      | 0.0120                      | —   | 1:1  | 0.0114                         |
| 2.  | 0.0112                      | 0.1200                      | —   | 1:10                                       | 0.0114                         |
| 3.  | 0.0112                      | 0.1200                      | 0.1324                                    | 1:22                                       | 0.0115                         |
| 4.  | 0.0112                      | 0.1800                      | 0.1324                                    | 1:28                                       | 0.0115                         |
| 5.  | 0.0168                      | 0.3600                      | 0.1323                                    | 1:30                                       | 0.0172                         |
| 6.  | 0.0168                      | 0.3600                      | 0.1986                                    | 1:33                                       | 0.0173                         |
| 7.  | 0.0168                      | 0.4800                      | 0.1324                                    | 1:36                                       | 0.0173                         |
| 8.  | 0.0168                      | 0.4800                      | 0.1986                                    | 1:40                                       | 0.0174                         |
| 9.  | 0.0112                      | 0.3600                      | 0.1324                                    | 1:46                                       | 0.0124                         |

TABLE IV

| Weight of the<br>sample<br>g | TCP                        |                                   | <i>m</i> -Nitrobenzoic acid |                                   |
|------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------|
|                              | ThO <sub>2</sub> obt.<br>g | % recovery of<br>ThO <sub>2</sub> | ThO <sub>2</sub> obt.<br>g  | % recovery of<br>ThO <sub>2</sub> |
| 1.255                        | 0.0916                     | 7.31                              | 0.0918                      | 7.32                              |
| 1.255                        | 0.0918                     | 7.32                              | 0.0916                      | 7.31                              |
| 1.232                        | 0.0901                     | 7.31                              | 0.0903                      | 7.32                              |
| 1.232                        | 0.0899                     | 7.30                              | 0.0901                      | 7.31                              |
| 1.232                        | 0.0902                     | 7.32                              | 0                           | —                                 |

### Separation of thorium from other elements

TCP can separate thorium from a number of common elements such as, Ca, Ba, Sr, Al, Zn, Mg and Ti within a pH range from 2 to 4. Unlike 2:4-D double precipitation is not necessary with this reagent for the removal of Co, Ni or Cr (see Table V). Cr and Fe (III) are coprecipitated with Th. Uranium also interferes when present in large amounts; considerable quantities, however, can be removed by double precipitation. The results of such separation have been given in Table VI, and they indicate that thorium can be separated by this reagent from solutions having ThO<sub>2</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ratio up to 1:25 by the double precipitation method<sup>7</sup>. Each figure represents the mean of three estimations.

 TABLE V  
 SEPARATION OF THORIUM FROM FOREIGN IONS

| ThO <sub>2</sub> taken<br>mg | Metal oxide added              | Amount in<br>mg | ThO <sub>2</sub> obt.<br>mg |
|------------------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------------------|
| 22.0                         | CaO                            | 19.10           | 22.0                        |
| 22.0                         | BaO                            | 22.1            | 22.1                        |
| 22.0                         | SrO                            | 31.5            | 22.2                        |
| 22.0                         | MgO                            | 23.8            | 22.4                        |
| 22.0                         | ZnO                            | 19.8            | 22.4                        |
| 22.0                         | NiO                            | 20.3            | 22.5                        |
| 22.0                         | CoO                            | 19.6            | 22.4                        |
| 22.0                         | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 21.5            | 22.6                        |
| 22.0                         | TiO <sub>2</sub>               | 27.5            | 22.4                        |

TABLE VI  
SEPARATION OF THORIUM FROM URANIUM

| No. | ThO <sub>2</sub> used | U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> added | Th : U<br>oxide ratio<br>(approx.) | ThO <sub>2</sub> found | double pptn. |
|-----|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------|
|     | g                     | g                                   |                                    | single<br>pptn.<br>g   |              |
| 1.  | 0.0168                | 0.0225                              | 1:1.3                              | 0.0170                 | —            |
| 2.  | 0.0168                | 0.0341                              | 1:2                                | 0.0171                 | —            |
| 3.  | 0.0168                | 0.0566                              | 1:3.3                              | 0.0172                 | —            |
| 4.  | 0.0112                | 0.0566                              | 1:5                                | —                      | 0.0114       |
| 5.  | 0.0112                | 0.1132                              | 1:10                               | —                      | 0.0115       |
| 6.  | 0.0112                | 0.1698                              | 1:15                               | —                      | 0.0116       |
| 7.  | 0.0112                | 0.2264                              | 1:20                               | —                      | 0.0118       |
| 8.  | 0.0112                | 0.2830                              | 1:25                               | —                      | 0.0119       |

*Separation of iron (III) from thorium and their co-determination*

Iron and thorium are both precipitated by TCP. It is not possible to separate them by adjusting the acid concentration of the mixture. They may however be separated with the help of ammonium carbonate as in the case with 2:4-D<sup>5</sup>. The pH of the mixture containing thorium and iron was brought to 2.6, as at this pH both the iron and thorium are completely precipitated. To this solution in the cold, was added a hot 0.5% solution of TCP, till the precipitation was complete. The solution should not be boiled, as then the iron salt turns somewhat oily and sticks to the sides of the beaker. The mixed precipitate was filtered and washed with 50 % alcohol.

TABLE VII  
SEPARATION OF IRON FROM THORIUM

| ThO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>(5%) | Ratio of<br>ThO <sub>2</sub> :Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(approx.) | Oxides obtained       |                                     |
|------------------|--------------------------------|---|---|-----------------------|-------------------------------------|
| g                | g                              | ml  |   | ThO <sub>2</sub><br>g | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>g |
| 0.0112           | 0.0051                         | 5   | 2:1   | 0.0093                | 0.0068                              |
| 0.0112           | 0.0102                         | 5   | 1:1   | 0.0089                | 0.0070                              |
| 0.0112           | 0.0102                         | 10  | 1:1   | 0.0108                | 0.0103                              |
| 0.0112           | 0.0102                         | 12  | 1:1   | 0.0109                | 0.0103                              |
| 0.0112           | 0.0102                         | 15  | 1:1   | 0.0109                | 0.0105                              |
| 0.0112           | 0.0102                         | 20  | 1:1   | 0.0116                | 0.0101                              |
| 0.0224           | 0.0204                         | 30  | 1:1   | 0.0216                | 0.0205                              |
| 0.0112           | 0.0204                         | 15  | 1:2   | 0.0101                | 0.0213                              |
| 0.0112           | 0.0306                         | 20  | 1:3   | 0.0098                | 0.0314                              |

The precipitate was transferred to a beaker and to it was added with constant stirring a 5% solution of ammonium carbonate, avoiding excess (10-15 ml of 5% ammonium carbonate was just enough to dissolve a ppt. having about 11 mg of ThO<sub>2</sub>) to dissolve the thorium salt completely. The residual precipitate of iron was filtered by decantation, washed with a little 1% solution of ammonium carbonate solution and finally with warm water. The precipitate was then dissolved in dil. HCl, the pH was adjusted to 2.6 and iron was reprecipitated with 5% ammonium carbonate, to free it from any Th, a small quantity of which was always retained by the iron precipitate.

The filtration and washing were done as before. Iron was estimated gravimetrically. The combined filtrates were boiled with a little conc. hydrochloric acid so as to decompose the thorium-ammonium carbonate - complex, the pH was adjusted to the desired value and thorium was re-precipitated with the reagent solution as before. From the results, indicated in Table VII, it is seen that the method works fairly well in a mixture having thoria-iron oxide ratio up to 1:1.

*Composition of thorium salt of TCP and possibility of direct weighing*

To test the possibility of adopting the direct weighing method for the determination of thorium with this reagent, the procedure previously described was followed, except that a weighed sintered glass crucible replaced the filter paper and filtration and washings were carried out with the aid of suction. After washing free of excess of TCP by boiling water followed by hot alcohol, the precipitate was dried at 110° C and weighed. Aliquot quantities of the dried salt were ignited to the oxide. The results indicated that the salt contained three acid residues attached to one thorium containing one (OH) group, in the molecule, associated with one molecule of water; the composition is therefore very similar to that of the thorium salt of 2:4-D. The salt was analysed for its chlorine content by Piria and Schiff's method; the value obtained also supports the formula.

*Recovery of the reagent*

Though the thorium salt of TCP is basic in type, it may be determined satisfactorily by a direct weighing method (Table VIII). From this thorium salt the reagent may be recovered to a considerable extent and this is a great advantage as TCP is a very costly reagent. The thorium salt was dissolved in the least quantity of ammonium carbonate (dil.), then acidified with conc. hydrochloric acid and boiled. On cooling, fine crystals of TCP deposited. The crystals were filtered, washed several times with cold water, till free from chlorides and then they were dried at 105° C and weighed. The results in Table IX show that as much as 65% of TCP could be recovered in this way.

TABLE VIII  
ESTIMATION OF Th BY DIRECT WEIGHING METHOD

| No. | Th-salt<br>dried at 110°<br>g | ThO <sub>2</sub> found<br>on ignition<br>g | ThO <sub>2</sub> calc.<br>from salt<br>g | Cl <sub>2</sub> in dry salt<br>found<br>g | calc.<br>g |
|-----|-------------------------------|--|--|---|------------|
| 1.  | 0.0451                        | 0.0224                                     | 0.0215                                   | 0.0102                                    | 0.0099     |
| 2.  | 0.0226                        | 0.0114                                     | 0.0108                                   | 0.0054                                    | 0.0049     |
| 3.  | 0.0705                        | 0.0330                                     | 0.0336                                   | 0.0160                                    | 0.0154     |
| 4.  | 0.0348                        | 0.0158                                     | 0.0166                                   | 0.0070                                    | 0.0077     |
| 5.  | 0.0780                        | 0.381                                      | 0.0372                                   | 0.0168                                    | 0.0171     |

TABLE IX  
RECOVERY OF TCP FROM ITS Th-SALT

| No. | Th-salt taken (110°)<br>g | TCP obt.<br>g | % recovery |
|-----|---------------------------|---------------|------------|
| 1.  | 0.4865                    | 0.1682        | 65.3       |
| 2.  | 0.2440                    | 0.0802        | 62.2       |
| 3.  | 0.3642                    | 0.1279        | 66.4       |
| 4.  | 0.1831                    | 0.0649        | 66.8       |



## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors grateful thanks are due to Dr. S. S. GUHASIRCAR for his kind and helpful advice. He is also indebted to Prof. D. N. DASGUPTA for his kind encouragement and the facilities given for this work and to Mr. G. BANERJEE, for his kind suggestions and help.

## SUMMARY

2:4:5-trichlorophenoxyacetic acid has been successfully used for the determination of thorium. It has been proved to be a better reagent for thorium than 2:4-dichlorophenoxyacetic acid as it produces quantitative precipitation of thorium at a considerably lower pH value and can separate Th from a number of common elements, such as Ca, Ba, Sr, Zn, Co, Ni, Ti, U, *etc.* and cerite earths more effectively. Zr and Fe interfere, but iron may be removed by a convenient method. Direct weighing may be applicable for the estimation of thorium within the limits of experimental error.

## RÉSUMÉ

L'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique a été utilisé avec succès pour le dosage du thorium. Il constitue un meilleur réactif pour le thorium que l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique; il précipite quantitativement le thorium à des pH beaucoup plus bas et permet de séparer ce cation d'un certain nombre d'éléments courants tels que Ca, Ba, Sr, Zn, Co, Ni, Ti, U, *etc.* et les terres cériques. Zr et Fe gênent, mais le fer peut être éliminé préalablement. La pesée directe peut être effectuée pour le dosage du thorium, dans les limites de l'erreur expérimentale.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die 2,4,5-Trichlorophenoxyessigsäure wurde mit Erfolg für die Bestimmung von Thorium angewendet. Sie ist ein besseres Reagenz für Thorium, als die 2,4-Dichlorophenoxyessigsäure. Sie fällt das Thorium quantitativ bei viel niedrigeren pH-Werten und erlaubt dieses Kation von einer gewissen Anzahl von gebräuchlichen Elementen wie Ca, Ba, Sr, Zn, Co, Ni, Ti, U, *etc.* und den Cersalzen abzutrennen. Zr und Fe stören, aber das Eisen kann vorher eliminiert werden. Man kann für die Bestimmung von Thorium direkt in den experimentellen Fehlergrenzen wägen.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> S. PRATT AND C. JAMES, *J. Am. Chem. Soc.*, 33 (1911) 1330.
- <sup>2</sup> T. SMITH AND C. JAMES, *ibid.*, 34 (1912) 281.
- <sup>3</sup> R. RAO, *J. Ind. Chem. Soc.*, 27 (1950) 83.
- <sup>4</sup> S. K. DATTA AND G. BANERJEE, *ibid.*, 31 (1954) 397.
- <sup>5</sup> S. K. DATTA AND G. BANERJEE, *ibid.*, 31 (1954) 773.
- <sup>6</sup> R. RAO, *ibid.*, 27 (1950) 458.
- <sup>7</sup> S. K. DATTA AND G. BANERJEE, *ibid.*, 31 (1954) 929.

Received April 12th, 1955

## THE DIRECT WEIGHING OF ZIRCONIUM TETRAMANDELATE

by

RICHARD B. HAHN AND EUGENE S. BAGINSKI

*Chemistry Department, Wayne University, Detroit, Michigan (U.S.A.)*

In the determination of zirconium by precipitating with mandelic acid, the zirconium tetramandelate precipitate is usually ignited to the oxide for weighing. ASTANINA AND OSTROUMOV<sup>1</sup> reported that zirconium tetramandelate may be weighed directly after being washed with 95% ethyl alcohol.

A more comprehensive study was made by BELCHER, SYKES, AND TATLOW<sup>2</sup>. These investigators recommended that the precipitate of zirconium tetramandelate be washed with a saturated aqueous solution of zirconium tetramandelate. Slightly low results were obtained but this was compensated by multiplying the observed weight by a factor, 1.0145. Attempts to explain the low results by the partial decomposition of the mandelic acid to form phenyl glyoxylic acid were unsatisfactory. The authors conclude "The reasons for the non-stoichiometry of the complexes of zirconium and mandelic acid are still unknown . . . . ."

We believe that the non-stoichiometry of the zirconium tetramandelate precipitate can be explained by the precipitation of varying amounts of basic salts such as  $\text{ZrO}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2$  and  $\text{Zr}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$  along with the pure zirconium tetramandelate,  $\text{Zr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_4$ . If this hypothesis were true, best results should be obtained in strongly acid solutions where hydrolysis of the zirconium ion is at a minimum. In order to test this hypothesis the following experiment was devised:

Solutions of zirconyl chloride containing a fixed amount of zirconium oxide (25.30 mg) were treated with varying amounts of hydrochloric acid. The volume was brought up to 50 ml by the addition of distilled water. 25 ml of 1M mandelic acid (15%) was added and the samples heated to 85°-90° C for about 45 minutes. The solutions were set aside to cool, then filtered through sintered glass crucibles. The precipitates were washed with a saturated solution of zirconium tetramandelate<sup>2</sup> followed by three 10 ml portions of 95% ethanol and finally with two 10 ml portions of ethyl ether. The precipitates were dried at 110° C to constant weight (about 1 hour), then weighed. The results are given in Table I.

These data indicate that the concentration of hydrochloric acid present at the time of precipitation has a great influence upon the composition of the zirconium mandelate precipitate. Those precipitates formed in weakly acid solution probably correspond to a basic salt of composition,  $\text{ZrO}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2$ . As the acidity is increased the composition approaches that of  $\text{Zr}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$  while only in very strongly acidic

TABLE I

EFFECT OF HYDROCHLORIC ACID CONCENTRATION ON WEIGHT OF ZIRCONIUM MANDELATE PRECIPITATES (25.30 mg  $\text{ZrO}_2$  USED IN ALL EXPERIMENTS)

| Concentration of hydrochloric acid<br>in final solution | Wt. of zirconium mandelate<br>precipitate<br>g* | Wt. $\text{ZrO}_2$ calculated<br>mg |
|---|---|-------------------------------------|
| 0   | 0.0732  | 12.96                               |
| 0   | 0.0671  | 11.88                               |
| 0   | 0.0698  | 12.36                               |
| 0   | 0.0699  | 12.38                               |
| 0.3M  | 0.1041  | 18.44                               |
|   | 0.0995  | 17.62                               |
|   | 0.1035  | 18.33                               |
|   | 0.1040  | 18.42                               |
| 0.8M  | 0.1243  | 22.01                               |
|   | 0.1239  | 21.94                               |
|   | 0.1239  | 21.94                               |
|   | 0.1241  | 22.00                               |
| 1.5M  | 0.1305  | 23.11                               |
|   | 0.1308  | 23.16                               |
| 3.0M  | 0.1384  | 24.51                               |
|   | 0.1383  | 24.49                               |
| 4.5M  | 0.1398  | 24.76                               |
|   | 0.1411  | 25.00                               |
|   | 0.1426**  | 25.25                               |
|   | 0.1429**  | 25.31                               |
| 7.5M  | 0.1423  | 25.20                               |
|   | 0.1426  | 25.25                               |
|   | 0.1422**  | 25.18                               |
|   | 0.1425**  | 25.24                               |

\*  $\text{Zr}(\text{OH})_3(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)$  would give 0.0602 g

$\text{ZrO}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2$  would give 0.0840 g

$\text{Zr}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_3$  would give 0.1152 g

$\text{Zr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_4$  would give 0.1429 g

\*\* Mandelic acid solution added dropwise over a period of 30 minutes.

solution is the normal zirconium tetramandelate obtained. It is of interest to note that quantitative precipitation of the zirconium occurs at all acidities. Identical amounts of zirconium oxide are obtained upon ignition of any of these precipitates<sup>3</sup>.

In calculating the weights of zirconium oxide the theoretical factor,

$$\frac{\text{ZrO}_2}{\text{Zr}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_4} = 0.1771$$

was used. No correction factor was applied. It was found that a coarser, more crystalline precipitate was obtained when the mandelic acid was added dropwise, with constant stirring, to a hot solution containing zirconium. The time required for drying the precipitate was shortened considerably by washing the precipitate with 95% ethanol and finally with ethyl ether. These organic solvents would be effective also in dissolving any free mandelic acid carried down in the precipitate.



If a precipitate of zirconium tetramandelate is to be used for direct weighing the following precautions are recommended:

- (1) The solution be strongly acid with hydrochloric acid; 5*M* or more.
- (2) The mandelic acid be added dropwise with constant stirring to the hot (85°-100° C) acid solution.
- (3) The solution be allowed to cool before filtration.
- (4) The precipitate be washed with a saturated solution of zirconium tetramandelate followed by 95% ethyl alcohol and finally with ethyl ether.

#### SUMMARY

The non-stoichiometry of zirconium tetramandelate precipitates is explained by the presence of basic salts of varying composition. For reproducible results the zirconium tetramandelate should be precipitated from hot, strongly acid solution by the dropwise addition of mandelic acid.

#### RÉSUMÉ

Le fait que le mandélate de zirconium ne précipite pas dans des proportions stoechiométriques, est expliqué par la formation de sels basiques de composition variable. Pour obtenir des résultats reproductibles, il est nécessaire de précipiter le zirconium en solution très chaude et fortement acide, en ajoutant l'acide mandélique goutte à goutte.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Das nicht stöchiometrische Verhalten von Fällungen von mandelsaurem Zirkonium wird mit der Anwesenheit basischer Salze von veränderlicher Zusammensetzung erklärt. Um reproduzierbare Resultate zu erhalten, muss man mandelsaures Zirkonium aus heisser, stark saurer Lösung unter tropfenweiser Zugabe von Mandelsäure ausfällen.

#### REFERENCES

- A. A. ASTANINA AND E. A. OSTROUMOV, *Zhur. Anal. Khim.*, 6 (1951) 27.  
R. BELCHER, A. SYKES AND J. C. TATLOW, *Anal. Chim. Acta*, 10 (1954) 34.  
R. B. HAHN, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 376.

Received June 6th, 1955

# MICRO-GRAVIMETRIC DETERMINATION OF LEAD WITH THIONALIDE

by

CH. CIMERMAN AND M. ARIEL

*Laboratory of Analytical Chemistry and Microchemistry, Israel Institute of Technology, Haifa (Israel)*

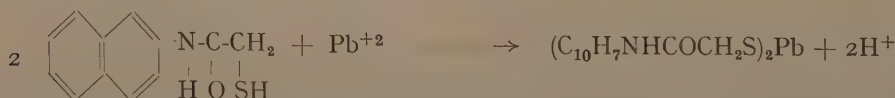
## INTRODUCTION

After the elaboration of the micro-volumetric determination of lead with thionalide (thioglycolic acid  $\beta$ -aminonaphthalide)<sup>1</sup>, the authors have continued their research in order to evolve a micro-gravimetric determination of lead with the same reagent. The macro method has been proposed by BERG<sup>2</sup>.

To that end, the various factors affecting this determination, such as: (1) the amount of lead, (2) the reagents used to establish the weakly alkaline medium prior to the precipitation, (3) the amount of reagent and the method of its introduction, (4) the wash liquids used, (5) the temperature and the time required to dry the precipitate, were studied. Based on these investigations, an exact micro-gravimetric method has been evolved, applying EMICH's<sup>3</sup> micro-technique and using a porcelain filterstick.

### Principle of the method<sup>6</sup>

Lead cation is precipitated from a weak sodium hydroxide solution, containing potassium cyanide and sodium potassium tartrate, with an acetone solution of thionalide:



The filtered and washed precipitate is dried at 110° C<sup>4</sup>. Lead is calculated from the weight of the precipitate obtained.

## EXPERIMENTAL

Reagents and solutions employed were:

1. Lead nitrate solution (prepared by dissolving 2 g of pure lead metal in conc. nitric acid, evaporating excess acid and making up to 1 litre with bi-distilled water. The solution, therefore, contained 2 mg of lead per ml).
2. 1% Phenolphthalein (alcoholic solution).
3. Sodium carbonate solution 2N.
4. Ammonium hydroxide, conc.

*References p. 52*

5. Sodium hydroxide solution 2*N*.
6. Potassium cyanide.
7. Sodium potassium tartrate.
8. Thionalide.
9. Acetone.
10. Acetone-water (mixture 1 : 1).
11. Sulphuric acid (1 : 5).
12. Iodine solution 0.1*N*.
13. Bi-distilled water was used throughout.

*Procedure recommended for the micro-gravimetric determination of lead*

The slightly acid solution of lead cation (2.5 mg lead in 1-3 ml) is introduced into a previously dried and weighed Pyrex glass micro-beaker (dimensions of the beaker: height 55 mm, outer diameter 18 mm), the volume is made up to 3 ml with bi-distilled water, about 50 mg of sodium potassium tartrate is added and the solution is stirred with a short, bent stirring rod\* to dissolve the tartrate. 1 drop of phenolphthalein solution is introduced and 2*N* sodium hydroxide solution is added dropwise, until the precipitate of lead hydroxide, which forms at first, is just redissolved and the solution tinted red\*\*. 100 mg approx. of potassium cyanide are now added and the solution is heated to 80° C (temperature of the solution) on a micro drying block<sup>6</sup>. A freshly prepared solution of 30-40\*\*\* mg of thionalide in 1-2 ml of acetone is introduced in small drops from a dropping pipette; throughout the addition of the reagent, the solution is stirred vigorously with the stirring rod. Particular care being taken that no drop of reagent falls on the sides of the beaker or on the stirring rod. The mixture is cautiously heated for 2 minutes at about 80° C on the drying block, the precipitate allowed to settle for another 1-2 minutes, and filtered, while the solution is still hot and using low suction, through a porcelain filterstick\*\*\*\*.

The beaker, stirring rod, filterstick and precipitate are washed with:

Acetone-water (mixture 1 : 1):

2 × 3 ml

3 × 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> ml

Water:

3 × 2 ml

Acetone-water (mixture 1 : 1):

1 × 1 ml

In this way the precipitate is freed from both excess thionalide and inorganic ions present during precipitation.

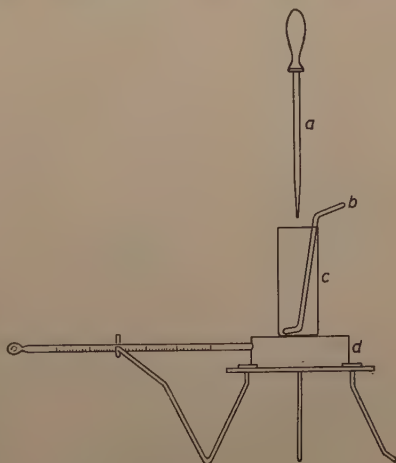


Fig. 1. Apparatus used for precipitation.

a. dropping pipette

b. bent glass stirring rod

c. micro-beaker

d. micro drying block with thermometer

\* The stirring rod is shaped as shown in Fig. 1. The upper handle serves for stirring, while the lower bent part facilitates scraping off the precipitate whenever this has been sucked too close to the filterplate, impeding filtration and washing. This is done easily with this rod, without taking the filterstick out of the micro-beaker. No loss of precipitate can, therefore, occur in this operation.

\*\* If the solution is strongly alkaline, the lead thionalide precipitate either does not form at all, or does not form quantitatively<sup>5</sup>.

\*\*\* 30 mg of thionalide for 2-3 mg of lead;

40 mg of thionalide for 4-5 mg of lead.

\*\*\*\* The dimensions of the filterstick used were: overall diameter 11 mm; stem diameter 3-4 mm; overall height 55 mm. All filtersticks used were U.S.A. Produce, made by Coors Porcelain Co., Golden.



The last portion of wash liquid (c) is collected into a small test tube and examined, on a spot plate, for the presence of thionalide, as follows: 0.5 ml of the wash liquid (acetone-water mixture 1 : 1) is introduced into a depression of a black, glazed porcelain spot plate, 1 drop of sulphuric acid (1 : 5) and 1 drop of 0.1*N* iodine solution are added and the mixture stirred vigorously with a glass rod. In the presence of at least 10 micrograms (γ) of thionalide, a white, floccular precipitate of dithionalide is formed within 2 minutes; the precipitate is best observed in daylight:

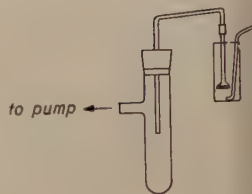


Fig. 2. Apparatus for filtration.

*Remark:* the same test may be applied to the micro-volumetric determination of lead with thionalide<sup>1</sup>.

If no thionalide is detected, the filterstick is detached from the suction system and the micro-beaker, containing the precipitate, together with the filterstick and the stirring rod are dried in a drying block of BENEDETTI-PICHLER<sup>7</sup> at 110° C<sup>4</sup> (temperature inside the drying tube; to that end the temperature of the drying block must be 120° C), using low suction, for 15 minutes; after that period, the drying tube containing the beaker, the filterstick and the stirring rod is taken out of the drying block and cooled outside the block for 15 minutes, without interrupting the suction. After cooling, the beaker together with the filterstick and the stirring rod are removed from the tube, the beaker and the handle of the stirring rod wiped, as usual, first with a damp flannel cloth and next with two sets of chamois skins, left for 15 minutes on a nickel block near the micro-balance, 5 minutes on a nickel block inside the balance, and finally 5 minutes on the pan of the balance. The beaker, together with the filterstick and the stirring rod, is weighed in the twenty-fifth minute.

The weight of the precipitate, multiplied by the factor 0.3239, gives the amount of lead in the sample.

The time required for 1 determination is 2½ hours approx. (including preparation of the beaker and the filterstick); 2 parallel determinations may be carried out in about 4 hours.

#### *Cleaning the filterstick, stirring rod and beaker after the determination*

Cleaning the utensils is effected by washing them alternately with HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O (1 : 1) and acetone a few times, and then 2-3 times with bi-distilled water, using portions of approx. 5 ml each time. Drying and weighing of the utensils is carried out as described above under the procedure recommended for the micro-gravimetric determination of lead.

Table I shows some characteristic results obtained by the above method.

#### *Conclusion*

As indicated by Table I, results are exact (maximum relative error ± 0.4% for 2-5 mg of lead; for 1 mg of lead, maximum relative error was ± 0.6%; exp. No. 1-20 and 21-25 respectively).

#### *General discussion of the factors affecting the determination of lead by the proposed method*

1. The method was established with samples containing 3 mg of lead (this amount of lead was chosen, as it had proved most convenient during the micro-volumetric experiments<sup>1</sup>); it was next tested successfully on samples containing 2-5 mg of lead, samples containing 1 mg could still be determined, but the maximum relative error reached ± 0.6%; samples over 5 mg gave a precipitate of lead thionalide which was too bulky to be handled comfortably under the experimental conditions established. Consequently, 2-5 mg of lead were chosen as suitable limits for this determination.

2. In the micro-volumetric method<sup>1</sup>, neutralization of the sample solution was effected by the addition of conc. ammonium hydroxide up to the neutralization of

the solution as indicated with phenolphthalein, and an equal volume of 2*N* sodium carbonate solution was then added. In the course of their subsequent experiments, the authors have found it advantageous to replace these reagents with 2*N* sodium hydroxide solution, added dropwise until the precipitate of lead hydroxide, formed at first, is redissolved and the solution tinted red<sup>5</sup>. The sample solution treated this way may be heated without danger of the appearance of the white turbidity, which sometimes made it necessary to discard samples neutralized by the former method. The use of sodium hydroxide solution, instead of the conc. ammonium hydroxide and the 2*N* sodium carbonate solution, can therefore be also recommended for the micro-volumetric method<sup>1</sup>.

TABLE I

MICRO-GRAVIMETRIC DETERMINATION OF LEAD WITH THIONALIDE

| Exp. No. | Excess of thionalide % | Pb present mg | Pb found mg | Pb difference mg | Relative error % |
|----------|------------------------|---------------|-------------|------------------|------------------|
| 1        | 200                    | 2.000         | 1.993       | -0.007           | -0.3             |
| 2        | 200                    | 3.000         | 3.009       | +0.009           | +0.3             |
| 3        | 200                    | 4.000         | 4.010       | +0.010           | +0.25            |
| 4        | 200                    | 5.000         | 4.987       | -0.013           | -0.3             |
| 5        | 300                    | 2.000         | 2.008       | +0.008           | +0.4             |
| 6        | 300                    | 3.000         | 2.990       | -0.010           | -0.3             |
| 7        | 300                    | 4.000         | 4.013       | +0.013           | +0.3             |
| 8        | 300                    | 5.000         | 5.005       | +0.005           | +0.1             |
| 9        | 400                    | 2.000         | 2.005       | +0.005           | +0.25            |
| 10       | 400                    | 3.000         | 2.994       | -0.006           | -0.2             |
| 11       | 400                    | 4.000         | 3.987       | -0.013           | -0.3             |
| 12       | 400                    | 5.000         | 5.010       | +0.010           | +0.2             |
| 13       | 500                    | 2.000         | 2.008       | +0.008           | +0.4             |
| 14       | 500                    | 3.000         | 3.010       | +0.010           | +0.3             |
| 15       | 500                    | 4.000         | 4.014       | +0.014           | +0.35            |
| 16       | 500                    | 5.000         | 5.012       | +0.012           | +0.25            |
| 17       | 600                    | 2.000         | 2.007       | +0.007           | +0.35            |
| 18       | 600                    | 3.000         | 3.010       | +0.010           | +0.3             |
| 19       | 600                    | 4.000         | 3.988       | -0.012           | -0.3             |
| 20       | 600                    | 5.000         | 5.016       | +0.016           | +0.3             |
| 21       | 200                    | 1.000         | 1.006       | +0.006           | +0.6             |
| 22       | 300                    | 1.000         | 0.995       | -0.005           | -0.5             |
| 23       | 400                    | 1.000         | 1.005       | +0.005           | +0.5             |
| 24       | 500                    | 1.000         | 1.006       | +0.006           | +0.6             |
| 25       | 600                    | 1.000         | 0.994       | -0.006           | -0.6             |

3. Experience soon showed that the method of introducing the reagent into the sample was a salient factor, affecting the results more than any other of the factors investigated. It was found of definite advantage to add the thionalide solution to the previously heated sample solution; where this was not done, excess thionalide occasionally precipitated in a form which could not be completely removed by subsequent heating and washing, thus causing high results.\* This was demonstrated by carrying out blank experiments, *i.e.* following the usual procedure, but with

The tall and narrow shape of the micro-beaker, used in the micro-gravimetric method, makes active washing and removal of excess thionalide difficult; it was considered better to prevent, as far as possible, any excess thionalide from settling out of the solution, rather than remove it by washing after it had settled out. This could be done by heating the solution previous to the addition of thionalide and filtering while the solution is still hot.

bi-distilled water substituted for the lead nitrate solution. The thionalide not removed by washing could be observed on the sides of the beaker. Where these utensils were dried and weighed according to the procedure recommended, the amount of thionalide not removed was appreciable.

As a result of these investigations, the addition of thionalide was henceforth carried out after the sample solution had been heated to about 80° C; the thionalid was added in small drops from a pipette, with continuous and vigorous stirring. Care was taken not to let any drops fall on the stirring rod or the sides of the beaker, as the thionalide settling out on those was found difficult to remove quantitatively.

Experiments proved that the procedure recommended gave exact results whenever a 200%-600% excess of reagent was used, *i.e.* approx. 6-14 mg thionalide for each mg of lead present (see Table I). In practice it was found convenient to use 30 mg of thionalide for 2-3 mg of lead and 40 mg of thionalide for 4-5 mg of lead.

4. The washing recommended in the a.m. procedure was found adequate in the experiments carried out; in order, however, to prevent any unsuccessful determination due to incomplete washing, the last portion of the wash liquid was tested for the presence of thionalide, as indicated in the procedure recommended for the micro-gravimetric determination of lead with thionalide.

5. The temperature chosen for drying the precipitate lies within the plateau of DUVAL's thermogravimetric curve<sup>4</sup> for lead thionalide. The drying time of 15 minutes has been proved adequate by numerous experiments.

#### SUMMARY

The authors have elaborated an exact micro-gravimetric method for the determination of lead with thionalide.

#### RÉSUMÉ

Les auteurs ont élaboré une micro-méthode gravimétrique exacte pour la détermination du plomb au moyen de thionalide.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Verfasser haben eine exakte mikro-gravimetrische Methode zur Bestimmung des Bleis mit Thionalid ausgearbeitet.

#### REFERENCES

- <sup>1</sup> CH. CIMERMAN AND M. ARIEL, *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955) 13.
- <sup>2</sup> R. BERG, *Thionalid*, Schering-Kahlbaum A.G., Berlin.
- <sup>3</sup> R. BERG AND E. S. FAHRENKAMP, *Z. anal. Chem.*, 112 (1938) 161.
- <sup>4</sup> F. EMICH, *Lehrbuch der Mikrochemie*, 2. Aufl., Verlag J. F. Bergmann, München 1926, p. 84.
- <sup>5</sup> F. HECHT AND J. DONAU, *Anorganische Mikrogewichtsanalyse*, Verlag J. Springer, Wien 1940, p. 74.
- <sup>6</sup> CL. DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1953, p. 471.
- <sup>7</sup> F. J. WELCHER, *Organic Analytical Reagents*, Van Nostrand Co., N.Y. 1948, Vol IV, p. 167.
- <sup>8</sup> Fisher Scientific Co., New York, U.S.A., Cat. 111 (1952), Modern Laboratory Appliances, p. 895 (Cat. No. 20-262).
- <sup>9</sup> A. BENEDETTI-PICHLER, *Mikrochemie, Pregl-Festschrift* (1929) p. 6.
- <sup>10</sup> F. HECHT AND J. DONAU, *loc. cit.*, p. 103.

## RECHERCHES SUR LE DOSAGE DE LA CELLULOSE

par

MAURICE GILLY

*Laboratoires de Contrôle et de Recherches de la Maison Sanders, Juvisy (France)*

La méthode la plus universellement utilisée pour le dosage de la cellulose est celle de la station agronomique de Weende<sup>1</sup> mais les modes opératoires qui en dérivent sont très variables et donnent lieu à des divergences de résultats.

D'autres méthodes ont été proposées par KURSCHNER<sup>2</sup>, BERTRAND<sup>3</sup>, CROSS ET EVAN<sup>4</sup>, ALQUIER<sup>5</sup>, GUILLEMET<sup>6</sup>, etc. Une étude de certaines de ces techniques a été faite au Laboratoire de Zootechnie de l'Institut Agronomique<sup>7</sup> montrant les résultats très différents que l'on obtient avec ces diverses méthodes qui ne déterminent pas le ou les mêmes produits. Ainsi la méthode de Weende donnerait un mélange de cellulose, de lignine et d'une fraction des polyholosides non cellulosiques.

Le calcul de la valeur fourragère d'un aliment dépend pour une part importante de son taux de cellulose, les tables de Kellner donnant, d'une part, le coefficient de digestibilité de la matière protéique et de la matière organique en fonction du taux de cellulose par rapport à la matière sèche et, d'autre part, le coefficient à utiliser pour la transformation de la matière organique digestible, en unités fourragères. Malgré ses imperfections, la méthode de Weende a été adoptée en France par les Industries de l'Alimentation animale<sup>8</sup>, aux Etats Unis par l'Association of Official Agricultural Chemists<sup>9</sup> et en Belgique par les Laboratoires du Ministère de l'Agriculture<sup>10</sup>, car elle donne des résultats reproductibles lorsqu'elle est utilisée exactement dans les mêmes conditions ainsi qu'une expérience de plus de 15.000 dosages de cellulose effectués dans notre Laboratoire de Contrôle nous permet de l'affirmer. Cependant, nous avons examiné dans notre Laboratoire de Recherches, les différentes méthodes données sous le nom de méthode de Weende qui diffèrent les unes des autres par certains détails ainsi qu'on peut le constater dans les publications dessus mentionnées<sup>8,9,10</sup>.

Ainsi, nous avons pu constater que la filtration sur creuset d'alundum adoptée par les Industries de l'Alimentation animale était bien préférable à toute autre filtration: Büchner, toiles de bronze, creuset de Gooch.

Nous avons pu aussi déterminer qu'il était indispensable de définir parfaitement les conditions de la calcination finale et que les meilleures conditions étaient une calcination de 2 heures exactement à 700° C dans un four électrique à régulation automatique de température, l'instant 0 étant celui où la température atteint 700°. Mais nos efforts ont porté particulièrement sur les lavages dont dépendent pour une part les résultats donnés par la méthode. Après la première attaque acide, le



résidu doit être lavé jusqu'à cessation de réaction acide et après l'attaque alcaline le résidu doit être lavé jusqu'à cessation de réaction alcaline. Nous avons pensé que l'on pourrait remplacer ces lavages par des neutralisations et nos essais ont donné entière satisfaction ainsi que les quelques chiffres ci-après le montrent (taux de cellulose exprimée en g pour 100 g).

|                              | Méthode par lavages | Méthode par neutralisations |
|------------------------------|---------------------|-----------------------------|
| Coton hydrophile             | 88.3                | 88.5                        |
| Luzerne                      | 31.5                | 31.5                        |
| Pâtes alimentaires           | 1.7                 | 1.7                         |
| Farine de blé                | 2.5                 | 2.5                         |
| Levure de distillerie        | 6.7                 | 6.5                         |
| Graines fourragères diverses | 1.7                 | 1.8                         |
| Pâtes alimentaires           | 0.6                 | 0.6                         |
| Luzerne                      | 27.0                | 27.1                        |
| Tourteau de tournesol        | 18.3                | 18.5                        |
| Tourteau d'arachide          | 14.5                | 14.3                        |
| Farine de blé                | 2.5                 | 2.5                         |
| Luzerne                      | 28.9                | 29.2                        |
| Aliment vaches laitières     | 10.0                | 9.7                         |
| „ poussins                   | 5.7                 | 5.8                         |
| „ vaches laitières           | 12.4                | 12.6                        |
| „ porcelets                  | 4.8                 | 4.9                         |
| „ vaches laitières           | 8.6                 | 8.6                         |
| „ porcs                      | 8.0                 | 8.0                         |
| „ chiens                     | 3.0                 | 3.0                         |
| „ poules                     | 5.5                 | 5.5                         |
| „ veaux                      | 3.7                 | 3.7                         |
| „ vaches laitières           | 9.6                 | 9.8                         |
| „ poules pondeuses           | 6.1                 | 6.3                         |
| „ porcs                      | 9.1                 | 9.1                         |

Les deux méthodes donnent donc les mêmes chiffres, la méthode par neutralisation ayant tendance toutefois à donner des résultats très légèrement plus forts. Mais ces résultats sont plus normaux car ainsi les attaques acide et alcaline sont nettement délimitées. Nous avons eu d'ailleurs des litiges avec un laboratoire qui donnait systématiquement des taux inférieurs aux nôtres; après enquête, la cause de cette diminution due au fait que la personne chargée de ces dosages arrêta les attaques alcalines au moment d'aller déjeuner et effectuait les lavages deux heures plus tard, de sorte que le liquide se refroidissait lentement en restant basique, l'attaque se continuait donc, d'où une erreur par défaut. Avec la méthode par neutralisations il n'y a rien à craindre de ce genre du moment qu'on laisse les solutions d'attaque après le stade de la neutralisation. Nous avons d'ailleurs constaté l'influence des lavages par des eaux alcalines ou par des eaux acides, d'où l'intérêt encore accru de la méthode par neutralisations, car un liquide contenant de la cellulose en suspension

doit être laissé ni en milieu fortement acide ou alcalin ni en milieu faiblement acide ou alcalin. Or, il faut plusieurs lavages pour arriver à réaction non acide ou non alcaline et pendant toute la durée de ces lavages l'attaque du résidu se produit lentement mais notablement.

Nous avons enfin étudié deux méthodes:

1° celle de l'Ecole d'Agronomie de Gembloux (Belgique) qui comporte une seule attaque par un mélange de 80 ml d'acide acétique, 10 ml d'acide nitrique et d'eau s p 100; elle donne par rapport à la méthode de Weende les résultats ci-après:

|                       | Méthode de Weende<br>modifiée | Méthode Gembloux |
|-----------------------|-------------------------------|------------------|
| Matières alimentaires | 0.5                           | 1.1              |
| Trizerne              | 23.0                          | 18.3             |

2° celle de la faculté de Pharmacie de Madrid<sup>11</sup> qui comporte une seule attaque par un mélange de 2 g d'acide trichloracétique, 5 ml d'acide nitrique et 75 ml d'acide acétique au 1/3; elle donne par rapport à la méthode de Weende les résultats ci-après:

|                  | Méthode de Weende<br>modifiée | Méthode de la<br>Faculté de<br>Pharmacie de<br>Madrid |
|------------------|-------------------------------|---|
| Aliment Poussins | 3.8                           | 4.9   |
| Trizerne         | 28.8                          | 23.4  |

Ces deux méthodes donnent donc des résultats trop élevés pour les produits à faible teneur en cellulose et des résultats trop faibles pour les produits à fortes teneurs en cellulose. De plus, la méthode espagnole ne tient pas compte des matières minérales restant avec la cellulose en fin de dosage, ce qui constitue une erreur, car tous les produits végétaux contiennent une certaine quantité de matières minérales dont une partie reste insoluble après attaque et ne doit donc pas être comptée en cellulose.

### Méthode opératoire

La méthode de Weende modifiée telle que nous l'utilisons est la suivante:

Peser 1 g d'échantillon que l'on introduit dans le ballon de l'appareil à reflux avec 100 ml d'acide sulfurique titré à 1.25%; porter à douce ébullition pendant 30 minutes exactement (sans compter au commencement de l'ébullition); agiter toutes les cinq minutes; dès la fin de cette attaque, transvaser dans un godet en verre de centrifugeur et centrifuger 4 minutes (force centrifuge 4450 g); aspirer la plus grande partie du liquide surnageant, ajouter 5 gouttes de bleu bromothymol à 1%, neutraliser à la goutte avec la soude 2.5%, réajouter le liquide restant dans le ballon, rincer et terminer la neutralisation en ajustant à pH 7 avec l'aide supplémentaire papier indicateur; centrifuger 4 minutes et aspirer le liquide surnageant en laissant 20 ml de liquide au fond du godet.

Transvaser quantitativement ce résidu dans le ballon utilisé dans l'opération précédente, rincer avec 30 ml d'eau et ajouter 50 ml de soude 2.5%; porter à une douce ébullition exactement 30 minutes; dès la fin de cette attaque, transvaser dans un godet de centrifugeur et centrifuger 4 minutes;

aspirer la plus grande partie du liquide surnageant et neutraliser avec l'acide sulfurique 1.25% dans les mêmes conditions que précédemment.

Filtrer sur creuset alundum R A 98 et sous vide; laver 5 fois à l'eau bouillante.

Sécher à l'étuve à 103° pendant 15 heures; peser; calciner au four à 700° pendant 2 heures et peser; la différence entre ces deux pesées, multipliée par 100, donne la teneur en cellulose %.

Nous sommes donc très loin de la méthode publiée par la Station de Weende; mais la méthode de Weende, ainsi modifiée par neutralisations, présente l'avantage d'une part, de supprimer des centrifugations et des lavages ce qui constitue un gain de temps appréciable et, d'autre part, de donner des résultats plus reproductibles, ce qui lui assure une plus grande précision. Notre méthode a d'ailleurs été adoptée par les Laboratoires du Ministère de l'Agriculture en Espagne.

### RÉSUMÉ

La méthode de dosage de la cellulose proposée comporte une neutralisation après chaque attaque. Elle présente les avantages suivants: suppression de lavages et de centrifugations, d'où un gain de temps, et obtention de résultats plus reproductibles, d'où une plus grande précision.

### SUMMARY

The proposed method for the estimation of cellulose includes a neutralisation after each attack. This method has the advantage of abolishing washings and centrifugations, thus saving time, and that of ensuring more reproducible results and thereby greater precision.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die vorgeschlagene Methode zur Bestimmung von Zellulose enthält eine Neutralisation nach jedem Aufschluss. Sie hat folgende Vorteile: Ausschaltung von Waschungen und Zentrifugationen, daraus resultiert ein Zeitgewinn, und besser reproduzierbare Resultate, was eine grössere Präzision bedeutet.

### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> *Landwirtsch. Vers.-Sta.*, 115 (1933) 37.
- <sup>2</sup> K. KÜRSCHNER ET A. HOFFER, *Tech. u. chem. Papier u. Zellstoff-Fabr.*, 26 (1929) 125.
- <sup>3</sup> G. BERTRAND, *Ann. fermentations*, 1 (1936) 577.
- <sup>4</sup> C. F. CROSS ET E. J. BEVAN, *J. Chem. Soc.*, 55 (1889) 199.
- <sup>5</sup> J. ALQUIER, *Bull. Soc. Hyg. Alim.*, 28 (1940) 155.
- <sup>6</sup> R. GUILLEMET ET P. PRÉCEPTIS, *Compt. rend. acad. agric. France*, 28 (1942) 283.
- <sup>7</sup> G. CHARLET-LERY, A. FRANÇOIS ET A. M. LEROY, *Ann. inst. natl. recherche agron. Sér. D, Ann. Zootech.*, (1952) 45.
- <sup>8</sup> *Communication de l'Institut Professionnel des Industries de l'Alimentation animale*, 1951.
- <sup>9</sup> *Official Methods of Analysis of the A.O.A.C.*, 1950, p. 346.
- <sup>10</sup> *Méthodes de convention du Ministère de l'Agriculture du Royaume de Belgique*, 1949.
- <sup>11</sup> C. LOPEZ HERRERA, *Estudio Bromatológico de los higos secos españoles*, 1951.

Reçu le 31 mai 1955

## A PROCEDURE FOR THE DETERMINATION OF RADIOACTIVITY DUE TO FISSION PRODUCT NIOBIUM

by

D. F. C. MORRIS AND D. SCARGILL

*Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berkshire (England)*

Since fission product niobium is one of the most important  $\gamma$ -ray emitters in irradiated uranium which has not had a very considerable cooling time, the rapid and accurate determination of its activity is of importance. A rapid radiochemical procedure involving solvent extraction of the niobium has, therefore, been developed. Among the various solvents, which have recently been shown to extract niobium under various conditions, have been ketones (MILNER AND WOOD<sup>1</sup>; STEVENSON AND HICKS<sup>2</sup>; WERNING, HIGBIE, GRACE, SPEECE AND GILBERT<sup>3</sup>; HICKS AND GILBERT<sup>4</sup>; WERNING AND HIGBIE<sup>5</sup>), amines (LEDDICOTE AND MOORE<sup>6</sup>; ELLENBURG, LEDDICOTE AND MOORE<sup>7</sup>), aliphatic phosphoric acids (SCADDEN AND BALLOU<sup>8</sup>), tri-*n*-butyl phosphate (MORRIS, WAIN AND FLETCHER<sup>9</sup>), and di-*iso*-butylcarbinol (MOORE<sup>10</sup>). Tri-*n*-butyl phosphate (TBP) has been employed in the new radiochemical procedure for fission product niobium, since it is a very stable, readily available, solvent and almost completely extracts niobium under suitable conditions.

In the new procedure, the first oxalic acid and bromic acid destruction stage of the well known method of GLENDENIN<sup>11</sup> has been used, to get a separation of niobium activity from the bulk of the rest of the fission products. The niobium is then further purified by TBP extraction from HF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, followed by precipitation as niobic acid by ammonia. The precipitate is washed, ignited, and weighed as Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

The procedure, with instructions for the radiochemical analysis of uranyl nitrate solutions is given below.

### *Preparation and standardization of carrier*

The carrier is prepared and standardised by the method of GLENDENIN<sup>11</sup>, viz:

### *Preparation*

Dissolve 26.0 g of potassium niobate in ca. 200 ml of water, heat the solution nearly to boiling and add 15 ml of conc. HNO<sub>3</sub> slowly with stirring. Continue heating and stirring for two to three minutes and centrifuge. Wash the precipitate three times with centrifugation, with 50 ml of hot 2% NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> solution. Add 200 ml of saturated oxalic acid, and heat with stirring until the niobic acid dissolves. Cool and dilute to 1 litre. Filter the solution if it is not clear.

*References p. 61*



### Standardization

Pipette exactly 5 ml of the carrier solution into a 100 ml beaker. Add 30 ml of 6M  $\text{HNO}_3$  and ca. 1g of  $\text{KClO}_3$  and carefully heat the solution to boiling. Boil gently with occasional stirring for ca. 5 minutes. Cool the mixture and add conc.  $\text{NH}_4\text{OH}$  with stirring to make the pH value 8 to 10 (ca. 15 ml). Filter quantitatively on a Whatman No. 42 filter paper through a 2 inch  $60^\circ$  funnel, returning the first portion of the filtrate if it is not clear, and wash with hot water. Ignite in a porcelain crucible at ca.  $800^\circ\text{C}$  for 15 minutes and weigh as  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

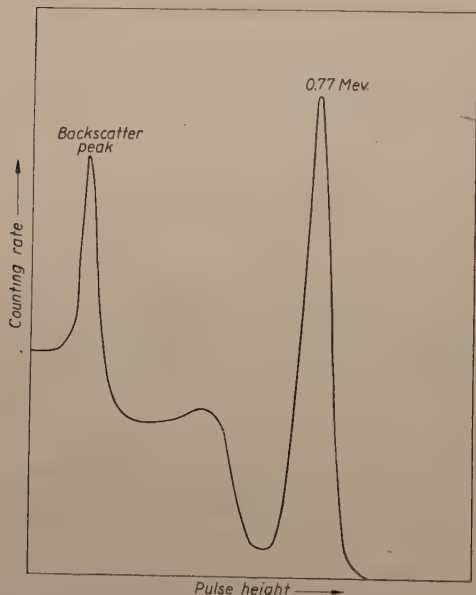


Fig. 1.  $\gamma$ -ray spectrum of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sample from the analysis of 99d. cooled uranium, on NaI(Tl) spectrometer.

### Procedure (for uranyl nitrate solutions)

**Step 1.** Place the sample solution (1 to 10 ml volume) in a 50 ml glass centrifuge tube. Add 10 mg zirconium carrier (10 mg Zr/ml prepared from zirconyl nitrate and 1M nitric acid).

**Step 2.** Add to the solution an equal volume of concentrated  $\text{HNO}_3$ , 1 ml of saturated oxalic acid, and 2 ml of niobium carrier. Gently stir for 10 minutes (Note 1). Heat the solution nearly to boiling and add 0.5 g of  $\text{KBrO}_3$  in small portions, boiling for a few seconds after each addition. Evaporate the solution to low bulk and centrifuge the precipitated niobic acid (Note 2). Decant and discard the supernate. Wash the precipitate in 10 ml of hot 2%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution (Note 3).

**Step 3.** Transfer the precipitate to a polythene tube. Dissolve in 2.5 ml of 40%  $\text{HF}$ , add 2 ml of 12M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and 4-5 ml of pure TBP. Stir mechanically for 2 minutes using a polythene stirring rod. Centrifuge, transfer the organic layer to a clean polythene tube, and discard the aqueous phase. Add 5 ml of petroleum ether to the TBP phase and then 4 ml of 6M  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Stir the phases for 1 minute. Centrifuge at high speed for 1 minute and separate and discard the organic layer. Wash the aqueous phase with 5 ml of petroleum ether (Note 4). Centrifuge at high speed for 1 minute, decant and discard the organic and aqueous supernate.

**Step 4.** Wash the niobic acid precipitate with 10 ml of hot 2%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution. Transfer to a crucible with 2 ml of distilled water, heat to dryness, and ignite at  $800^\circ\text{C}$  for ca. 15 minutes. Allow to cool in a desiccator, and break up the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  to a fine powder with a flat-ended glass rod. Slurry the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  with a little ethyl alcohol on to a weighed aluminium counting tray. Dry under a radiant heater lamp taking care to ensure that the resulting deposit on the tray is uniform. Weigh the tray and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  to establish the chemical yield. Count on a  $\gamma$ -scintillation counter through a standard aluminium-lead sandwich.

### Notes

1. For exchange of Nb activity and carrier, oxalic acid must be present, and it is advisable to stir the solution for at least 10 minutes.
2. If  $[\text{SiF}_6]^{-2}$  or  $\text{F}^-$  is present niobic acid will not be precipitated. Addition of an excess of  $\text{H}_3\text{BO}_3$  to the sample eliminates this difficulty.
3. The washing is done with 2%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  solution to prevent peptization.
4. The washing with petroleum ether is designed to remove any traces of TBP.

### Reagents

Conc. nitric acid.  
Saturated oxalic acid.  
Potassium bromate.

### References p. 61

2% Ammonium nitrate (slightly acidified with nitric acid).  
40% Hydrofluoric acid.  
12*M* Sulphuric acid.  
Tri *n*-butyl phosphate.  
Petroleum ether.  
Ethyl alcohol.

DISCUSSION

The procedure was tested for separation from different possible interfering activities by using the following radioactive tracers: caesium 137 - barium 137 (equilibrium mixture), cerium 144 - praseodymium 144 (equilibrium mixture), ruthenium 106 - rhodium 106 (equilibrium mixture), molybdenum 99- technetium 99m (equilibrium mixture), and zirconium 95. The results of these experiments are summarized in Table I. These data indicate that separation from caesium, cerium, praseodymium, ruthenium, rhodium, molybdenum, technetium, and zirconium is adequate for fission product mixtures normally encountered.

TABLE I  
SEPARATION OF VARIOUS ELEMENTS IN THE PROCEDURE

| Element | $\gamma$ activity added |          | $\gamma$ activity above background in counted samples |  |
|---------|-------------------------|----------|---|--|
|         |                         | cts/min. |   | cts/min.   |
| Cs-Ba   | 176000                  |          | 15 34   |  |
| Ce-Pr   | 75000                   |          | 1 0   |  |
| Ru-Rh   | 356000                  |          | 20 19   |  |
| Mo-Tc   | 68600                   |          | 45 121  |  |
| Zr      | 79100                   |          | 120 69  | (values uncorrected for growth of Nb activity during the experiment) |

Analyses by the procedure of four uranyl nitrate solutions prepared from neutron irradiated uranium which had cooled various lengths of time were carried out. Results are given in Table II.

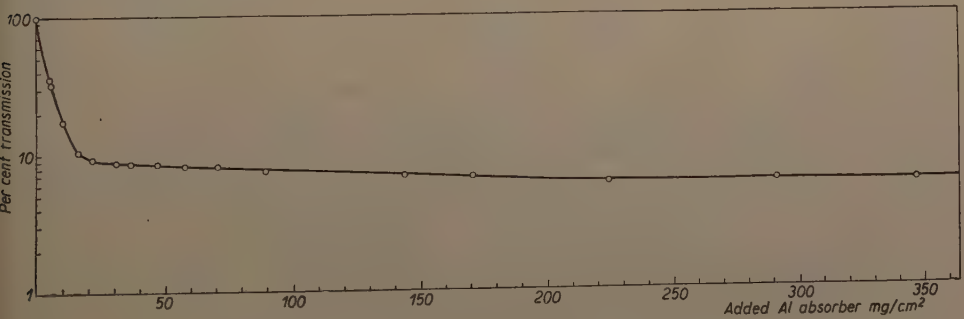


Fig. 2. Aluminium absorption curve of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample from the analysis of 99d. cooled uranium.

Aluminium absorption curve measurements and  $\gamma$ -scintillation spectrometer measurements indicated the presence of a  $\beta$ -particle of *ca.* 0.15 Mev. and a  $\gamma$ -ray of 0.77 Mev. in each case. These results agree well with the values of 0.160, 0.159, 0.148, 0.146, and 0.15 Mev. quoted for the 35d. niobium-95  $\beta$ -particle and the values of

TABLE II

RADIOCHEMICAL NIOBIUM ANALYSES OF URANYL NITRATE SOLUTIONS PREPARED FROM IRRADIATED URANIUM COOLED FOR VARIOUS LENGTHS OF TIME

| Solution | Days since end of irradiation | Niobium activity $\gamma$ cts/min/ml |             |
|----------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------|
| 1        | 10                            | 1894                                 |             |
|          |                               | 1900                                 |             |
|          |                               | 1976                                 |             |
|          |                               | 1864                                 |             |
|          |                               | mean 1909                            | $s = 2.5\%$ |
| 2        | 99                            | 5867                                 |             |
|          |                               | 6019                                 |             |
|          |                               | 5898                                 |             |
|          |                               | 5898                                 |             |
|          |                               | mean 5920                            | $s = 1.1\%$ |
| 3        | 146                           | 3540                                 |             |
|          |                               | 3510                                 |             |
|          |                               | 3510                                 |             |
|          |                               | 3660                                 |             |
|          |                               | mean 3555                            | $s = 2.0\%$ |
| 4        | 150                           | 3505                                 |             |
|          |                               | 3444                                 |             |
|          |                               | 3496                                 |             |
|          |                               | 3466                                 |             |
|          |                               | mean 3478                            | $s = 0.8\%$ |

$s = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$  = standard deviation, where  $d$  = deviation from the mean of single measurements.  
 $n$  = number of measurements.

0.745, 0.758, 0.77 and 0.75 Mev. quoted for the energy of the niobium-95  $\gamma$ -ray (HOLLANDER, PERLMAN AND SEABORG<sup>12</sup>). No other  $\beta$  or  $\gamma$  activities could be detected in samples from Solutions 2, 3 and 4, save a trace of a  $\beta$  component of energy *ca.* 0.7 Mev.\* In the case of samples obtained on Solution 1 in which the uranium had had only rod. cooling, aluminium absorption curve measurements and  $\gamma$ -scintillation spectrometer measurements indicated the presence of contamination due to tellurium activity.  $\gamma$ -scintillation counter measurements of the decay curves of the samples indicated a maximum contamination of *ca.* 5%.

It can be stated from the above results that the procedure provides satisfactory radiochemical purity with  $\gamma$ -scintillation counting using a standard Al-Pb sandwich, and also a standard deviation of 2% or less, in the analysis of material with a cooling time of greater than 30 days (Te interference is then negligible).

The procedure is quick, requiring about 1.5 h for a complete analysis. Chemical yields generally obtained have been of the order of 60%.

The interchange between tracer and carrier under the conditions of the procedure has been tested by taking a portion of pure niobium-95 tracer in 1M nitric acid

\* It should be noted that the Al absorption curve of pure 35 d. <sup>95</sup>Nb is not obtained until about two weeks after the last step in any radiochemical procedure for the activity analysis of niobium in mixed fission products. This is due to the presence of conversion electrons from the decay of 90 h. <sup>95m</sup>Nb.

solution, which was evaporated on a tray and  $\gamma$  counted; the same quantity of tracer was analysed by the radiochemical procedure. The results shown in Table III indicate that satisfactory exchange occurs.

TABLE III

ANALYSIS OF CARRIER FREE NIOBIUM TRACER BY THE METHOD

|                              | TBP procedure | evaporated sample |
|------------------------------|---------------|-------------------|
| $\gamma$ activity of niobium | 4018 cts/min  | 3925 cts/min      |
| corrected for 100% yield     | 4052          |                   |

## ACKNOWLEDGMENTS

Thanks are due to Mr. L. SALMON for carrying out some of the  $\gamma$ -scintillation spectrometer measurements and to Mr B. J. LAUNDY for helping to test the procedure.

## SUMMARY

A procedure using tri-*n*-butyl phosphate solvent extraction has been devised and investigated for the determination of the activity due to fission product niobium. The method gives good radiochemical purity and a standard deviation of 2% or less, except on material which has had a very short cooling time since the end of neutron irradiation.

## RÉSUMÉ

Un procédé, utilisant le phosphate de *n*-butyle comme solvant d'extraction, a été proposé et mis au point pour la détermination de l'activité du niobium (produit de fission). Cette méthode permet d'obtenir une bonne pureté radiochimique et une déviation standard de 2% au moins, sauf pour le matériel qui a eu un temps de refroidissement très court après la fin de l'irradiation de neutrons.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird ein Verfahren vorgeschlagen das *n*-Butylphosphat als Extraktionsmittel verwendet, und für die Bestimmung der Aktivität des Spaltproduktes Niob ausgearbeitet wurde. Diese Methode gestattet eine gute radiochemische Reinheit und eine Standardabweichung von mindestens 2% zu erhalten, ausgenommen für das Material, welches eine sehr kurze Erkaltsungszeit nach der Neutronenbestrahlung hatte.

## REFERENCES

- G. W. C. MILNER AND A. J. WOOD, *Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Report A.E.R.E. C/R 895* (1952).
- P. C. STEVENSON AND H. G. HICKS, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 1517.
- J. R. WERNING, K. B. HIGBIE, J. T. GRACE, B. F. SPEECE AND H. T. GILBERT, *Ind. Eng. Chem.*, 46 (1954) 644.
- H. G. HICKS AND R. S. GILBERT, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1205.
- J. R. WERNING AND K. B. HIGBIE, *Ind. Eng. Chem.*, 46 (1954) 2491.
- G. W. LEDDICOTE AND F. L. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 1618.
- J. Y. ELLENBURG, G. W. LEDDICOTE AND F. L. MOORE, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1045.
- E. M. SCADDEN AND N. E. BALLOU, *Anal. Chem.*, 25 (1953) 1602.
- D. F. C. MORRIS, A. G. WAIN AND J. M. FLETCHER, *Atomic Energy Research Establishment Harwell, Report AERE C/R 1391* (1954).
- F. L. MOORE, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 70.
- L. E. GLENDENIN: C. D. CORYELL AND N. SUGARMAN (editors), *Radiochemical Studies. Fission Products*, McGraw-Hill Book Co., 1951, Bk 3, p. 1523.
- J. M. HOLLANDER, I. PERLMAN AND G. T. SEABORG, *Revs. Mod. Phys.*, 25 (1953) 469.

Received April 29th, 1955



## SÉPARATION DE TRACES DE FLUORURE DES SELS D'ALUMINIUM(III) PAR ÉCHANGEURS D'IONS

par

J. COURSIER ET J. SAULNIER

*Laboratoire de chimie analytique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie de Paris (France)*

Les méthodes de dosage des fluorures (gravimétries, volumétries et colorimétries) échouent en présence de  $\text{Al(III)}$ . Une séparation préalable est nécessaire.

Habituellement on sépare par:

— Distillation du fluorure de silicium, qui nécessite de grandes précautions manipulatoires. Cette méthode ne convient pas en présence d'ions  $\text{Al}^{+3}$  (voir par exemple<sup>1</sup>).

— Solubilisation des fluorures par attaque au moyen du carbonate de sodium fondu. Un peu d'aluminium(III) passe en solution et fausse le dosage ultérieur des ions fluorhydriques<sup>2</sup>.

— Distillation de l'acide silicifluorhydrique<sup>3</sup>. C'est la méthode la plus utilisée. Les ions complexant les fluorures gênent également. Des améliorations ont été proposées<sup>4</sup>. En particulier, LACROIX<sup>5</sup> obtient une séparation quantitative pour des rapports fluorure/aluminium supérieurs ou égaux à 1. Pour des rapports inférieurs à 1, la séparation cesse d'être quantitative.

HONDA<sup>6</sup> propose une séparation au moyen de résines échangeuses d'ions en milieu acide. Nous avons repris les essais de cet auteur et nous proposons une séparation en milieu alcalin à l'aide d'une résine échangeuse d'anions. On peut ainsi séparer jusqu'à 100 p.p.m. de fluorure dans  $\text{Al(III)}$ .

### I. SÉPARATION EN MILIEU ACIDE

En solution acide, l'aluminium existe principalement à l'état d'ions  $\text{Al}^{+3}$  et le fluorure sous forme d'acide fluorhydrique HF.

En éluant une solution d'aluminium(III) et de fluorure préalablement fixée au sommet d'une colonne de résine échangeuse de cations, on peut espérer éluer rapidement l'acide fluorhydrique qui ne se fixe pas sur la résine.

Après de nombreux essais, nous avons trouvé que les meilleures conditions opératoires sont les suivantes:

Résine: Amberlite I.R. 120 tamisée de façon à ne conserver que les grains ayant un diamètre de 0.3 mm.

Colonne: hauteur 30 cm, diamètre 8 mm.

Vitesse d'écoulement: 2 ml/minute.

Solution éluante: acide chlorhydrique de titre compris entre 0.01 et 0.5N.

Le fluorure est dosé sur des fractions de 10 ml par le nitrate de thorium; en utilisant du nitrate de thorium 0.01*M*, on peut encore doser 100 microgrammes de fluorure.

### Résultats

Pour des quantités initiales de fluorure et d'aluminium données, la fraction de fluorure recueillie dans un volume d'éluant déterminé est indépendante de l'acidité de la solution, entre 0.01 et 0.5*N*.

Dans le Tableau I nous rassemblons les résultats obtenus pour une solution initiale contenant 2 mg d'aluminium (III) et 10 mg de fluorure, l'acidité de la solution éluante étant 0.1*N*.

TABLEAU I

| volume<br>élué<br>(ml) | fluorure<br>trouvé<br>% |
|------------------------|-------------------------|
| 100                    | 93                      |
| 120                    | 95                      |
| 160                    | 97                      |
| 200                    | 98                      |

De plus, pour une acidité et un volume d'éluat fixés, lorsque le rapport Al/F augmente, la fraction de fluorure trouvée diminue. Ainsi pour une concentration d'acide chlorhydrique 0.1*N* et pour des quantités d'aluminium et de fluorure toutes deux égales à 10 mg, on ne retrouve que 80% du fluorure dans 200 ml d'éluat.

Les complexes cationiques formés entre Al(III) et F<sup>-</sup> sont donc trop stables et trop fortement fixés sur la résine pour permettre une séparation quantitative en particulier lorsqu'il s'agit de traces de fluorure.

## II. SÉPARATION EN MILIEU ALCALIN

En milieu alcalin, l'aluminium et le fluor existent respectivement sous forme d'ions  $\text{AlO}_2^-$  et  $\text{F}^-$ . S'il est possible de trouver des conditions (nature de la résine, hauteur de colonne, débit, concentration des réactifs) pour que les coefficients de partage des deux ions soient suffisamment différents et le nombre de plateaux théoriques<sup>7</sup> suffisamment grand, on peut espérer effectuer une séparation par élution à l'aide d'une résine échangeuse d'anions.

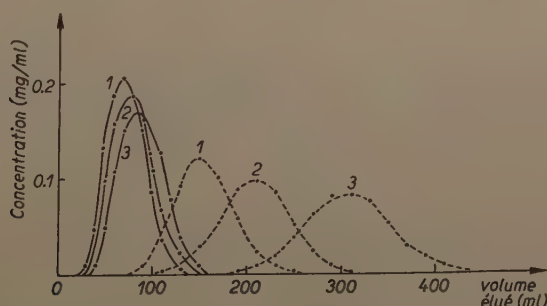


Fig. 1. Courbes d'élution de 10 mg d'aluminium ou de fluorure sur une colonne de 27 cm.

Courbes 1 : Solution éluante : NaOH 0.4*N*

" 2 : " " : " 0.3*N*

" 3 : " " : " 0.2*N*

— — — — Aluminate

----- Fluorure

Sur la Fig. 1, sont représentées les courbes obtenues avec une colonne de 27 cm de hauteur pour une quantité totale d'aluminium(III) ou de fluorure égale à 10 mg et pour diverses concentrations de soude de la solution éluante. Les conditions opératoires exactes sont indiquées ci-dessous.

On constate que la séparation n'est quantitative qu'avec une solution de soude 0.2N et que la zone où les deux courbes ne se chevauchent pas n'est que de 10 ml.

Nous avons refait les mêmes essais avec une colonne de hauteur double (54 cm). Les résultats sont indiqués Fig. 2. Cette fois la zone libre est importante (environ 80 ml avec la soude 0.2N) et la séparation est quantitative.

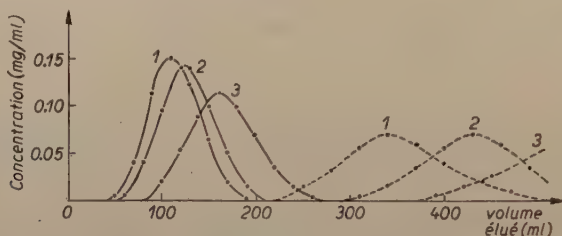


Fig. 2. Courbes d'éluion de 10 mg d'aluminium ou de fluorure sur une colonne de 54 cm.

Courbes 1 : Solution éluante : NaOH 0.4N  
 " 2 : " " : " 0.3N  
 " 3 : " " : " 0.2N  
 -.-.-.- Aluminate " -.-.-.- Fluorure

### 1) Mode opératoire

Nous proposons le mode opératoire suivant pour la séparation du fluorure contenu dans l'aluminium(III) à des teneurs variant de 50% à 0.01%.

**Préparation de la colonne.** Peser environ 30 g d'Amberlite I.R.A. 400 tamisée de façon à ne conserver que les grains de 0.3 mm de diamètre. Laisser une nuit dans l'eau distillée. Remplir une colonne de 1 cm<sup>2</sup> de section. La hauteur de résine est de 54 cm. Faire passer 100 ml de soude 2N, laver avec 100 ml d'eau distillée. Saturer la résine en faisant passer 100 ml de soude 0.2N. Le débit de ces solutions étant de 2 à 2.5 ml/min.

**Préparation des solutions.** La solution d'aluminate est préparée par attaque d'un poids connu d'aluminium à 99.9% par une solution de soude dans un creuset de nickel. La solution de fluorure est obtenue par dissolution d'une quantité connue de fluorure de sodium préalablement séché à 110°.

**Elution.** Faire passer 50 ml de solution (contenant 100 mg d'Al(III) et au minimum 10 microgrammes de fluorure) sur la colonne à la vitesse de 2 à 2.5 ml/min. Eluer ensuite à la même vitesse l'aluminium(III) avec une solution de soude 0.2N jusqu'à ce que le volume recueilli soit de 280 à 300 ml. Eluer enfin le fluorure avec une solution de soude N. Recueillir 100 ml dans le cas des traces et 250 ml pour les quantités importantes de fluorure (supérieures ou égales à 10 mg).

### 2) Dosage du fluorure par spectrophotométrie

Pour les quantités supérieures à 1 mg, la méthode de LACROIX ET LABALADE<sup>5</sup> est utilisée: on détermine la diminution de densité optique d'une solution du complexe ferrisulfosalicylique à laquelle est ajoutée la solution de fluorure. Précision 1%.

Pour les quantités inférieures à 1 mg on utilise la méthode de MEGREGIAN<sup>8</sup>: on détermine la diminution de densité optique d'une solution contenant le composé formé par le zirconium et l'ériochrome-cyanine R. Précision 5%. Limite de sensibilité 2 µg/100 ml.

*Résultats.* Nous rassemblons dans le Tableau II les résultats de l'analyse, après séparation de 100 mg d'aluminium(III) et de différentes quantités de fluorure.

TABLEAU II

| Quantités de fluorure (mg) |         | Erreur % |
|----------------------------|---------|----------|
| Prévue                     | Trouvée |          |
| 10                         | 9.9     | -1       |
| 10                         | 10.05   | +0.5     |
| 1                          | 0.98    | -2       |
| 1                          | 1.02    | +2       |
| 0.01                       | 0.0095  | -5       |
| 0.01                       | 0.011   | +10      |

## RÉSUMÉ

On propose une méthode de séparation du fluorure d'aluminium(III) par chromatographie au moyen d'un échangeur d'anions en milieu alcalin. La méthode est valable jusqu'à la limite inférieure de 100 p.p.m. de fluor dans l'aluminium.

## SUMMARY

A method is proposed for the separation of aluminium(III) fluoride by chromatography by means of an anion exchanger in alkaline medium. The method is applicable to a minimum of 100 p.p.m. of fluoride in the aluminium.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode vorgeschlagen zur Abtrennung von Aluminium(III)-fluorid durch Chromatographie mittels eines Anionenaustauschers in alkalischem Milieu. Die Methode ist gültig bis zu einer unteren Grenze von 100 p.p.m. Fluor im Aluminium.

## BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> D. S. REYNOLDS ET K. D. JACOB, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 3 (1931) 371.
- D. S. REYNOLDS, *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 17 (1934) 323.
- <sup>2</sup> F. SPECHT ET A. HORNIG, *Z. anal. Chem.*, 125 (1943) 161.
- <sup>3</sup> H. H. WILLARD ET O. B. WINTER, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 5 (1933) 7.
- <sup>4</sup> H. V. CHURCHILL, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 17 (1945) 720.
- W. B. HUCKABAY, E. T. WELCH ET A. V. METLER, *Anal. Chem.*, 19 (1947) 154.
- E. RINK, *Bull. soc. chim.*, 15 (1948) 318.
- E. PAPP ET P. NAGY, *Aluminium*, 2 (1950) 209, 243.
- <sup>5</sup> S. LACROIX ET M. LABALADE, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 68.
- <sup>6</sup> M. HONDA, *J. Chem. Soc. Japan*, 71 (1950) 59.
- <sup>7</sup> S. W. MAYER ET E. R. TOMPKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2866.
- <sup>8</sup> S. MEGREGIAN, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1161.

Reçu le 31 mai 1955



## THE SEPARATION AND ESTIMATION OF HEXA- AND PENTAVALENT MOLYBDENUM BY PAPER CHROMATOGRAPHY

by

M. I. CANDELA\*, E. J. HEWITT AND H. M. STEVENS

*Agricultural Research Council Unit of Plant Nutrition (Micronutrients), Long Ashton Research Station, The University, Bristol (England)*

## INTRODUCTION

Investigations in progress on the role of molybdenum in the nutrition of higher plants and micro-organisms showed the need to develop methods for the separation of molybdenum compounds in different valency states, with a view to their application to biological systems. Tentative methods at present under investigation include partition between immiscible solvents, chromatographic separation on paper or on columns, and electrodialysis.

This paper reports the separation by descending paper chromatography, and the quantitative estimation of the hexa- and pentavalent molybdenum compounds in a thiocyanate system. Some of the results obtained in the preliminary stages of the work are also included.

## EXPERIMENTAL

*Preliminary investigations*

**Molybdenum solutions.** The preliminary work included experiments on the separation of molybdenum, as molybdate, from lower valency states present after reduction of a molybdate solution in 25 % v/v sulphuric acid by zinc dust to the wine-red colour stage. This solution contains mainly pentavalent molybdenum<sup>1</sup> but further reduction produces a lower, possibly trivalent state<sup>2</sup>. The final concentrations were arranged to contain about 6,000  $\mu\text{g}$  Mo per ml and 5  $\mu\text{l}$  spots were used, *i.e.* 30  $\mu\text{g}$  Mo. Mixtures of the two valency states were obtained either by superimposing separate additions to the same spot on the paper, or by using a single spot of a mixed solution of the valencies.

**Treatment of paper:** Whatman No. 1 chromatographic paper, 20 cm in width was employed. This was washed by soaking for 1 hour in 2N HCl followed by rinsing 20 times with glass distilled water<sup>3</sup>. This treatment was essential to remove contamination, mainly by iron. It was found that treatment of the paper by an 0.1% solution of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as the disodium salt, pH 8.0, resulted in abnormal chromatographic behaviour of the molybdenum compounds which spread irregularly over the paper. Descending chromatography was used throughout; ascending chromatography was tried, but was found to be unsatisfactory.

**Solvent systems and effects of EDTA:** Solvent mixtures which consisted of aqueous solutions of potassium thiocyanate mixed with relatively non-polar components, *e.g.* *iso*-butyl alcohol, *iso*-amyl alcohol, acetone or ethyl acetate, were tested initially. Separations under these con-

\* Present address: Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (Spain).

ditions were better at low temperatures (around  $1^{\circ}\text{C}$ ) compared with those done at room temperatures ( $20^{\circ}\text{C}$ ), but tended to be incomplete, owing to marked forward or backward 'tailing' of the hexa- or pentavalent molybdenum zones respectively. For these reasons the non-polar constituent was omitted from the solvent and an aqueous thiocyanate system which contained a weak acid was used. Acetic acid was found to be the most satisfactory; propionic, formic or hydrochloric acids gave inferior separations when introduced into the system.

In all the above solvent systems pentavalent molybdenum( $\text{Mo}^{\text{V}}$ ) travelled ahead of hexavalent ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ). The aqueous acetic acid-thiocyanate systems were unable to separate pentavalent molybdenum from a lower valency state and a method for doing this is described by one of us (H.M.S.) in a later paper.

The inclusion of 0.1% EDTA in the molybdenum solutions prevented the formation of molybdenum blue in mixtures under near-neutral conditions, or on the paper when the spots dried. Neither the inclusion of EDTA in solvent systems nor, as described above, in the molybdenum solutions achieved any improvement in the separations and EDTA was therefore omitted from the solvent system finally adopted. The molybdenum blue produced temporarily by successive additions of hexa- and pentavalent molybdenum solutions to the paper was decomposed as the thiocyanate containing solvent travelled over the spot.

### *Quantitative separation and estimation*

*Preparation of molybdenum standards:* A stock standard  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  solution was prepared by dissolving 1.875 g of freshly ignited AnalaR molybdenum trioxide in a minimum volume of warm sodium hydroxide solution, which was then acidified with hydrochloric acid, and diluted to 100 ml with distilled water. This solution contained  $12,500\text{ }\mu\text{g Mo}^{\text{VI}}$  per ml; other Mo standard solutions were prepared from the stock solution by dilution.

A standard solution of  $\text{Mo}^{\text{V}}$  was prepared by warming 5 ml of diluted  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  stock solution which contained  $500\text{ }\mu\text{g}$  of Mo per ml with 5 g of potassium thiocyanate and 10 ml of 5*N* hydrochloric acid to  $50^{\circ}$ – $60^{\circ}\text{C}$ . All the molybdenum was reduced to  $\text{Mo}^{\text{V}}$  thiocyanate after 10–15 minutes. The solution was then diluted to 100 ml with a 10% solution of potassium thiocyanate in 2*N* hydrochloric acid and filtered.

Molybdenum was estimated colorimetrically as the pentavalent thiocyanate compound in ethyl acetate. 5 ml aliquots of the standard  $\text{Mo}^{\text{V}}$  thiocyanate solution were shaken with different volumes of redistilled ethyl acetate and the extracts filtered. A Hilger Spekker absorptiometer was used to measure the colour intensities obtained in relation to pure ethyl acetate. A drum setting of 1.300 was used with 1 cm cells and Ilford No. 603 blue-green filters.

*Chromatographic procedure:* Quantitative separations between  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  and  $\text{Mo}^{\text{V}}$  as their thiocyanates on paper chromatograms were obtained with a solvent system which consisted of water, 100 ml; acetic acid, 10 ml; potassium thiocyanate, 10 g. *R<sub>F</sub>* values were 0.3–0.4 for  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , and 0.8–0.9 for  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . The chromatograms were prepared using the pilot-strip technique<sup>4</sup>. Then, 1.0–0.20 ml of acidified molybdate solution, which contained  $625\text{ }\mu\text{g Mo}^{\text{VI}}$  per ml was delivered along the starting line of the main part of the chromatogram followed by a similar volume of  $\text{Mo}^{\text{V}}$  thiocyanate solution which contained  $550\text{ }\mu\text{g Mo}^{\text{V}}$  per ml in 10% potassium thiocyanate in 2*N* hydrochloric acid. A separate spot of the mixture was run alongside the main part of the chromatogram on an attached pilot-strip. After a run of about 20 cm in the eluant the pilot-strip was cut off and sprayed with a mixed solution of 10% stannous chloride and potassium thiocyanate, or with a solution of dithiol<sup>5</sup>, followed by exposure to hydrochloric acid fumes, in order to determine the positions of the separated molybdenum valency bands on the main chromatogram without spraying the latter. If the molybdenum concentration is not too low the pilot-strip is not essential as the bands can be revealed by exposing the paper to hydrochloric acid fumes. The elution was carried out at normal room temperature ( $20^{\circ}\text{C}$ ); if performed at lower temperatures ( $1^{\circ}\text{C}$ ) inferior separations were obtained (*cf.* preliminary experiments with organic solvent systems). The molybdenum bands were cut out and disintegrated by shaking with 30 ml of 10% potassium thiocyanate in 2*N* hydrochloric acid. The mixture was heated to  $40^{\circ}$ – $45^{\circ}\text{C}$  for 10 minutes, cooled and shaken with 10 ml of redistilled ethyl acetate. The ethyl acetate extract was then separated by centrifugation, filtered if necessary, and the colour intensity measured on the calibrated Hilger Spekker.

The results of some typical experiments are given in Table I.

TABLE I

EXAMPLES OF RECOVERIES OF HEXA- AND PENTAVALENT MOLYBDENUM AFTER CHROMATOGRAPHIC SEPARATION

| Expt No. | $\mu\text{g. Mo}^{VI}$ taken | $\mu\text{g. Mo}^{VI}$ recovered | $\mu\text{g. Mo}^V$ taken | $\mu\text{g. Mo}^V$ recovered |
|----------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1        | 125                          | 127.5                            | —                         | —                             |
| 2        | 125                          | 127.5                            | —                         | —                             |
| 3        | —                            | —                                | 109                       | 110                           |
| 4        | —                            | —                                | 147                       | 143                           |
| 5        | 69                           | 71.5                             | 60                        | 59.5                          |
| 6        | 62.5                         | 69.5*                            | 55                        | 55.5                          |
| 7        | 62.5                         | 67*                              | 55                        | 54.5                          |
| 8        | 66                           | 67                               | 55                        | 54                            |

\* Trace of iron present in the ethyl acetate extract.

It is necessary to avoid prolonged contact between molybdate and strongly acid thiocyanate solutions as this causes error due to the production of pentavalent molybdenum.

Extraction of the molybdenum from the paper by means of boiling water in a Soxhlet apparatus gave low recoveries. Attempts to digest the paper containing the molybdenum by means of a sulphuric-perchloric acid mixture also resulted in low values. This may have been due to the volatilization of a lower valency chloro-compound of molybdenum. Preliminary treatment of the bands by alkali-hydrogen peroxide mixtures did not prevent this loss, although in other work (to be reported), this procedure was used during the destruction of organic material to prevent loss of molybdenum present in a lower valency state. The addition of stannous chloride to the initial extracts of the paper before further extraction with ethyl acetate also caused low readings. Hence a warm mixture of potassium thiocyanate and hydrochloric acid is recommended in order to achieve quantitative extraction of the molybdenum compounds and the reduction of the hexavalent state to the pentavalent.

The amount of molybdenum which could be detected visually on the chromatogram was less than 10  $\mu\text{g.}$

## ACKNOWLEDGEMENT

One of us (M.I.C.) wishes to thank the Spanish Consejo Superior de Investigaciones Científicas for a Maintenance Grant which enabled him to participate in this work at Long Ashton Research Station.

## SUMMARY

Preliminary investigations were made upon the chromatographic separation of hexa- and pentavalent molybdenum by organic solvent systems which contained potassium thiocyanate. A method for the quantitative separation of these valency states by paper chromatography in a water-acetic acid-potassium thiocyanate eluant is described. The estimations were performed colorimetrically as molybdenum pentathiocyanate which was extracted into ethyl acetate. As little as 10  $\mu\text{g. Mo}$  can be detected in the respective valency states. The probable error of the quantitative estimation is of the order of  $\pm 3\%$  for 50-100  $\mu\text{g. Mo}$ .

References p. 69

## RÉSUMÉ

Des recherches préliminaires ont été effectuées sur la séparation chromatographique du molybdène (VI) et (V) au moyen d'un solvant organique renfermant du thiocyanate de potassium. Une méthode est décrite pour la séparation quantitative de ces deux stades de valence par chromatographie sur papier au moyen d'un éluant formé d'eau, d'acide acétique et de thiocyanate de potassium. On dose par colorimétrie le pentathiocyanate de molybdène extrait par l'acétate d'éthyle. On peut déceler jusqu'à 10  $\mu$ g Mo. L'erreur est de l'ordre de 3% pour 50 à 100  $\mu$ g Mo.

## ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden Vorversuche ausgeführt über die chromatographische Abtrennung von Molybdän (VI) und (V) mittels eines organischen Lösungsmittels, welches Kaliumthiocyanat enthält. Es wird eine Methode beschrieben über die quantitative Abtrennung dieser zwei Valenzstadien mit Papierchromatographie durch ein Elutionsmittel, bestehend aus Wasser, Essigsäure und Kaliumthiocyanat. Man dosiert das Molybdänpentathiocyanat, welches mit Äthylacetat ausgezogen wurde, kolorimetrisch. Man kann bis zu 10  $\mu$ g erfassen. Der Fehler schwankt in der Größenordnung von 3% für 50-100  $\mu$ g Mo.

## REFERENCES

- N. V. SIDGWICK, *The Chemical Elements and their Compounds*, Clarendon Press, Oxford, 1950, p. 1049.  
W. WARDLAW and N. D. SYLVESTER, *J. Chem. Soc.*, 123 (1923) 969.  
C. S. HANES and F. A. ISHERWOOD, *Nature*, 164 (1949) 1107.  
F. H. POLLARD, J. F. W. MCOMIE, H. M. STEVENS and J. G. MADDOCK, *J. Chem. Soc.*, (1953) 1338.  
C. S. PIPER and R. S. BECKWITH, *J. Soc. Chem. Ind.*, 67 (1948) 374.

Received June 28th, 1955



# THE PAPER CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF AMMONIUM CHLORIDE, HYDRAZINE, HYDROXYLAMINE, PHENYLHYDRAZINE AND PHENYLHYDROXYLAMINE

by

F. H. POLLARD AND A. J. BANISTER

*Department of Physical and Inorganic Chemistry, The University, Bristol (England)*

## INTRODUCTION

During the course of work on the paper chromatographic separation of inorganic ammine complexes and lower metallic valency states, the  $R_F$  values of ammonium chloride and some organic reducing agents were determined and a separation of ammonium chloride, hydrazine, hydroxylamine, phenylhydrazine and phenylhydroxylamine was obtained. Both upward and downward chromatography were used, the former being more convenient for smaller quantities or simple mixtures.

## EXPERIMENTAL

### *Apparatus*

For downward runs, the all-glass apparatus consisted of a trough (24 cm long, 2.5 cm diameter) supported by a stand contained in a tank covered with a ground glass plate. Saturation of the atmosphere of the tank by the solvent vapour was obtained using a dish of solvent in the bottom

and a second trough of solvent on the stand.

For upward runs, the apparatus consisted of a gas jar 30 cm high and 7.5 cm internal diameter. The top of the gas jar was greased and covered with two pieces of glass (side by side)  $14 \times 5$  cm and a cover plate  $14 \times 9$  cm. 75 ml of solvent mixture were added, and the gas jar was well shaken. In order to prevent solution of the grease in the solvent, the solvent was not allowed to reach the top of the jar. The plates were pulled apart by about 1 mm and the filter paper strip (with the spots containing the mixture to be separated) was inserted until the lower end of the paper just touched the solvent surface. The cover plate was placed over the protruding upper end of the strip and elastic bands were passed over the ends of the glass slides and cover plate (Fig. 1). The paper strip was left in position until the solvent had advanced *ca.* 15 cm and was then removed, dried and sprayed.

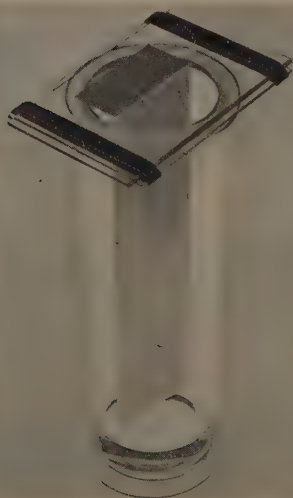


Fig. 1

### *Solvent, preparation of the paper, and spray reagents*

The most satisfactory solvent was: 15 ml water, 4 ml 'A.R.' concentrated hydrochloric acid, 50 ml diethyl ether and 30 ml methyl alcohol (free from formaldehyde).

To minimize esterification of the alcohol, the cooled components were mixed in the order given. The solvent was always freshly prepared and, before admission, the temperature of the solvent was adjusted to the temperature of the chromatographic vessel. See reference<sup>1</sup> for previous use of this solvent.

Acid-washed Whatman No. 1 paper was used for the separations and was prepared as follows<sup>2</sup>: The ready-cut sheets were placed in 2*N* HCl (A.R.) for four days and then washed free of chloride ions with about ten successive washings of distilled water. The acid-washing of the first four days was improved by regular agitation, *e.g.* every few hours. Finally, to remove chloride ions completely, for the last few washings the distilled water was changed every hour.

This process removes all but traces of the iron, magnesium and calcium in the paper and improves the compactness of the spots.

The ammonium ion was located by spraying with lead cobalt nitrate solution followed by saturated aqueous sodium nitrite solution<sup>3</sup>. The background colour of the chromatogram was removed by washing with distilled water. This reagent also detects potassium, which occurs at *R<sub>F</sub>* 0.13.

Hydrazine, hydroxylamine and their derivatives were detected with a spray of 0.5% (w/v) picryl chloride in ethyl alcohol, followed by drying and holding over ammonia<sup>4</sup>. A complete separation of N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, NH<sub>2</sub>OH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.NH<sub>2</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.OH is obtained with a 15 cm run, but NH<sub>2</sub>OH is not separated from NH<sub>4</sub>Cl unless a longer run (25–30 cm) is carried out. The colours given below are obtained when the sprayed chromatogram is held over ammonia, while the colours given in brackets develop after the chromatogram has been withdrawn from the ammonia. If the acid is not allowed to evaporate from the paper before spraying, different colours are again obtained.

TABLE I

| Compound  | <i>R<sub>F</sub></i> | Colour                   |
|---|----------------------|--------------------------|
| NH <sub>2</sub> .CO.NH.NH <sub>2</sub>            | 0.22                 | red (purple-brown)       |
| N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                     | 0.23                 | deep blue (purple-brown) |
| NH <sub>4</sub> Cl                                | 0.36                 | grey                     |
| NH <sub>2</sub> OH                                | 0.42                 | orange-brown             |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .NH.NH <sub>2</sub> | 0.65                 | grey-brown (red-brown)   |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> .NH.OH              | 0.81, 0.95           | dark brown               |

Without spraying, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.NH<sub>2</sub> and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.OH can be seen under ultra-violet light as fluorescent or dark spots. If the sprayed chromatogram is held over ammonia and viewed under ultra-violet light, the dark spots show up clearly against the fluorescent yellow-green background (Fig. 2).

Notes on the separation

(a) To obtain *R<sub>F</sub>* values reproducible to within 0.02, it was necessary to standardize the experimental conditions carefully as follows (although perfectly satisfactory separations are obtainable using simplified procedures):

- 1. Direction of solvent flow — downward elution.
- 2. Type and treatment of the paper — see previous section.
- 3. Length of run — 25 ± 5 cm.
- 4. Temperature — 18 ± 1°C.

- 5. Concentration of solutions: NH<sub>4</sub>Cl —  $\frac{M}{2}$  aqueous,  
N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.2HCl, NH<sub>2</sub>.OH.HCl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.NH<sub>2</sub>.HCl,  
C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.NH.OH —  $\frac{M}{5}$  aqueous,  
NH<sub>2</sub>.CO.NH.NH<sub>2</sub> —  $\frac{M}{10}$  aqueous.

6. Distance of starting line from solvent level — 3 cm.
7. Time of equilibration of the tank — 2 days.
8. Time of equilibration of the paper (*i.e.* length of time the strip is in contact with, and is able to absorb, the solvent vapour before running the chromatogram). This time was zero, so that no oxidation of  $C_6H_5.NH.OH$  took place.
9. Diameter of the spots and whether wet or dry — 7 mm approx. 0.002 ml; dry.

(b) The chief remaining sources of error arise from the difficulty of reproducing acid-washed paper of similar properties, and from the fact that the equilibration of the tank is disturbed on admitting the strip. When compounds to be separated are not liable to decompose on the paper, then this latter difficulty is overcome by fully equilibrating the paper during equilibration of the tank.

(c) One factor of importance which is often overlooked concerns the distance of the starting line from the solvent level in the trough. If an undried chromatogram is sprayed with dilute blue litmus solution, it is found that the  $R_F$  value of the acid-front is 0.83. If one component of the solute mixture dissolves completely in the organic region between the acid and solvent fronts, then only one spot ( $R_F > 0.83$ ) will be obtained. If, however, part of the component is eluted by the purely organic solvent, and the rest by the solvent behind the acid-front, then two spots will result. This would explain the double-spotting of the compounds phenylhydroxylamine ( $R_F$  0.81 and 0.95) and *p*-nitrophenylhydrazine ( $R_F$  0.70 and 0.97). The size of the lower spot increases with distance of starting line from the solvent level in the trough. This appears to be due to a corresponding increase in the width of the acid-free region passing over the starting line. One of the advantages of upward chromatography is that it is easier to place the spots at a known distance close to the solvent level. A technique for downward chromatography has been devised by D. J. JONES of these laboratories for eliminating this double-spot phenomenon by introducing the solute mixture to the strip when the second phase boundary has passed the starting line.

(d) When the phenylhydroxylamine solution has been allowed to stand, it produces further spots which are due to decomposition products, for instance, a red-brown spot for *p*-aminophenol at  $R_F$  0.67.

#### SUMMARY

The paper chromatographic separation of ammonium chloride, hydrazine, hydroxylamine, phenylhydrazine and phenylhydroxylamine is accomplished using the solvent system: 50 parts by volume diethyl ether, 30 parts methyl alcohol, 15 parts water and 4 parts concentrated hydrochloric acid. A double-spot phenomenon is described which depends upon the distance of the starting line from the solvent level.

References p. 73

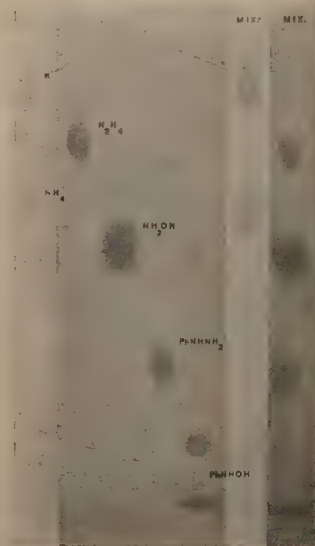


Fig. 2

## RÉSUMÉ

La séparation chromatographique sur papier du chlorure d'ammonium, de l'hydrazine, de l'hydroxylamine, de la phénylhydrazine et de la phénylhydroxylamine est effectuée à l'aide du solvant suivant: 50 parties (en volume) d'éther éthylique, 30 parties d'alcool méthylique, 15 parties d'eau et 4 parties d'acide chlorhydrique concentré. Un phénomène de double-tache est décrit, dépendant de la distance de la ligne de départ d'avec le niveau du solvant.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die chromatographische Trennung auf Papier von Ammoniumchlorid, Hydrazin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Phenylhydroxylamin wurde mit Hilfe des folgenden Lösungsmittels ausgeführt: 50 Teile (Volumen) Äthyläther, 30 Teile Methylalkohol, 15 Teile Wasser und 4 Teile konzentrierte Salzsäure. Es wird ein Erscheinen von Doppelflecken beschrieben, das von der Distanz Ausgangslinie-Lösungsmittelniveau abhängt.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> F. H. POLLARD, *Brit. Med. Bull.*, 10 (1954) 187.
- <sup>2</sup> F. H. POLLARD AND J. F. W. McOMIE, *Chromatographic Methods of Inorganic Analysis, with Special Reference to Paper Chromatography*, Butterworths, London, 1953, p. 17.
- <sup>3</sup> F. H. POLLARD, J. F. W. McOMIE AND H. M. STEVENS, *J. Chem. Soc.*, (1951) 771.
- <sup>4</sup> J. M. BREMNER, *Analyst*, 79 (1954) 198.

Received June 13th, 1955



# SÉPARATION NIOBIUM-TANTALE

## CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE L'ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER \*

par

E. BRUNINX, J. EECKHOUT ET J. GILLIS

*Laboratoire de Chimie Analytique de Université, Gand (Belgique)*

### I. INTRODUCTION

La séparation du niobium et du tantale dans un mélange des deux éléments a été intensivement étudiée ces dernières années. Les méthodes chimiques comme celle de SCHOELLER<sup>1</sup>, employant le tannin comme réactif, et celle de MARIGNAC<sup>2</sup> basée sur la cristallisation fractionnée des complexes fluorhydriques, ne donnent guère satisfaction dans tous les cas. Par contre, des résultats satisfaisants ont été obtenus en appliquant les méthodes chromatographiques. Ainsi la séparation des deux éléments a été réalisée sur Dowex-2 par KRAUS ET MOORE<sup>3</sup>, HUFFMAN<sup>4</sup> et SPEECKE<sup>5</sup>, en employant soit des complexes fluorhydriques, soit des complexes oxaliques, tandis que BURSTALL<sup>6</sup> et MERCER ET WELLS<sup>7</sup> ont obtenu par chromatographie de partition sur la cellulose des résultats comparables pour des complexes fluorhydriques. Dans un article précédent, nous avons décrit la séparation des complexes oxaliques par chromatographie sur papier<sup>8</sup>.

Une séparation des deux éléments basée sur leurs propriétés électrochimiques n'a pas été essayée jusqu'ici. Nous nous sommes proposés d'étudier cette séparation par électrophorèse sur papier.

### II. CONDITIONS GÉNÉRALES DE TRAVAIL

#### *Description du montage*

L'étude des différentes méthodes d'électrophorèse sur papier, décrites dans la littérature, permet de les grouper en trois catégories distinctes: au premier groupe appartiennent toutes les méthodes dans lesquelles le ruban de papier est suspendu verticalement, les deux moitiés plongeant dans les solutions tampons, et formant un angle qui peut varier entre des limites très larges. C'est la méthode employée par DURRUM<sup>9</sup>, GORDON<sup>10</sup>, WUNDERLY<sup>11</sup> et autres chercheurs. Dans le second groupe nous classons les méthodes dans lesquelles le papier est suspendu horizontalement, comme l'ont décrit WIELAND<sup>12</sup> et McDONALD<sup>13</sup>.

\* Recherches exécutées sous les auspices de l'Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires.  
*Bibliographie p. 88*

Dans le dernier groupe nous rangeons les autres méthodes dans lesquelles le papier est placé horizontalement entre deux plaques de verre. Nous retrouvons ce principe chez CREMER ET TISELIUS<sup>14</sup>, KUNKELL ET TISELIUS<sup>15</sup>, ROBBINS ET RALL<sup>16</sup> et autres.

Abstraction faite de la plus grande résistance exigée du papier on peut s'attendre, pour les deux premières méthodes, à une répartition inhomogène de l'électrolyte tampon le long du papier, entraînant une variation du gradient de potentiel et, en conséquence, une vitesse de migration des ions variant le long du ruban.

Dans les expériences décrites ci-dessous, nous avons fait usage d'un montage suivant le principe de CREMER ET TISELIUS, mais légèrement simplifié. L'appareil est représenté dans la Fig. 1. Il est entièrement en plexiglas et mesure 36 sur 16 cm, la hauteur étant 10 cm. Il est muni d'une plaque formant couvercle, permettant de travailler en chambre close saturée de vapeur d'eau.

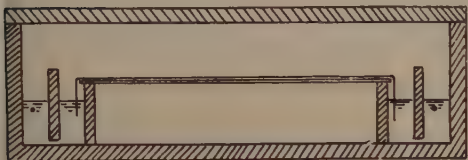


Fig. 1. Appareil pour l'électrophorèse.

La largeur de la chambre permet de faire à la fois trois essais sur trois rubans de papier de 3 cm de largeur, placés parallèlement dans l'appareil.

Les deux parois supportant la plaque de verre avec le papier sont distantes de 30 cm, permettant l'emploi de bandes d'une longueur effective de 30 cm. Contrairement à l'usage général de placer le papier entre deux plaques de verre, nous n'employons qu'une plaque. Le rôle essentiel de la seconde plaque étant d'éviter l'évaporation de la solution dans le papier, nous avons trouvé dans quelques essais préliminaires qu'en travaillant en chambre bien saturée, les résultats n'étaient pas influencés en omettant la plaque supérieure.

Pour éviter la diffusion des produits d'électrolyse dans le papier, les deux compartiments contenant l'électrolyte tampon sont divisés par un diaphragme, terminant à 1.5 mm du fond.

Les électrodes sont placées horizontalement sur toute la largeur de l'appareil, dans les compartiments extrêmes. Entre les deux électrodes nous appliquons une différence de potentiel constante, réglée par voie potentiométrique. Le courant est mesuré au moyen d'un milliampèremètre.

#### *Préparation des rubans de papier*

Whatman No. 1 a été employé dans toutes les expériences. Trois bandes identiques, largeur 3 cm, longueur 42 cm, ont été employées en parallèle dans chaque essai, permettant de juger de la reproductibilité des résultats.

Après avoir marqué le centre du ruban d'un léger trait, le papier est trempé pendant 30 sec dans la solution tampon. L'excès de solution est enlevé au moyen d'un morceau de papier filtre. Le ruban humide est placé ensuite dans la chambre d'électrophorèse sur la plaque de verre support, ses deux extrémités plongeant dans la solution tampon. Une petite quantité (40  $\lambda$ ) de la solution à analyser, contenant 10 à 50  $\gamma$  de chaque élément, est portée ensuite au centre de la bande, soit en effleurant le papier le long du trait indiqué avec la pointe de la pipette, répétant cette opération 4 fois avec un volume de 10  $\lambda$  à chaque reprise. On obtient ainsi une zone de départ homogène et étroite.

### Détection du Nb et du Ta

Dans toutes les expériences le Ta a été détecté par voie radiochimique\* en utilisant l'isotope  $^{182}\text{Ta}$ . A défaut d'un isotope de Nb nous avons employé pour la détection de cet élément la réaction colorimétrique au pyrogallol.

Nous procédons de la façon suivante: après mise en évidence de la zone niobique par réaction colorimétrique, on indique sa position sur le ruban qui est ensuite découpé en petits morceaux de 1 cm de longueur. La mesure de l'activité du  $^{182}\text{Ta}$  dans chaque morceau permet de déterminer la position du Ta.

Pour des mesures plus précises et quantitatives nous avons déterminé d'abord l'activité du  $^{182}\text{Ta}$  le long du ruban coupé en pièces de 0.5 cm. Chaque morceau est ensuite élué au moyen d'une solution tampon  $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{NaHSO}_3$ . On ajoute une quantité déterminée d'une solution à 30% de pyrogallol et on mesure l'extinction de la solution du complexe formé au spectrophotomètre Beckman B, pour la longueur d'onde 3650 Å, utilisant comme blanc une solution du réactif.

### Préparation des solutions

Deux solutions différentes de Nb et de Ta ont été employées, notamment des solutions de complexes citriques et de complexes oxaliques, obtenues à partir des oxydes  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  purs. Pour la préparation de ces complexes nous avons suivi exactement le mode opératoire décrit dans un article précédent<sup>8</sup>.

Pour les solutions tampons nous n'avons employé que des produits pour analyse ou très purs. Le pH des solutions a été déterminé au moyen du potentiomètre Cambridge, avec une électrode de verre.

### III. SÉPARATION DU Nb ET DU Ta SOUS FORME DE COMPLEXES CITRIQUES

HAISSINSKY<sup>17</sup> a déterminé la stabilité des complexes citriques et oxaliques de Nb et de Ta en fonction du pH. Ses résultats sont indiqués dans le Tableau I.

TABLEAU I

pH DE PRÉCIPITATION DE Nb ET DE Ta DE LEURS SOLUTIONS COMPLEXES

|    | oxalates + NaOH |     | citrates + KOH |      |
|----|-----------------|-----|----------------|------|
|    | début           | fin | début          | fin  |
| Nb | 4.9             | 5.2 | 8.2            | 9.0  |
| Ta | 4.0             | 6.3 | 11.6           | 12.4 |

L'étude de ce tableau montre qu'il y a un intervalle de pH dans lequel le complexe citrique du Ta restant stable, celui du Nb se décompose avec précipitation de l'hydroxyde. Régulant le pH de la solution tampon employée à une valeur comprise entre 9 et 11.5 on pouvait espérer maintenir le Nb précipité en place, tandis que les ions complexes du Ta pourraient migrer sous l'influence du champ électrique.

Des essais entrepris dans ce but, utilisant des solutions tampons  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , d'un pH variant de 9.2 à 11 n'ont pas donné le résultat espéré. Le Ta se répartit sur toute la longueur du demi ruban à partir du centre, présentant cependant un maximum assez net situé à une distance du centre d'autant plus grande que le pH est plus élevé. Contrairement à nos prévisions le Nb se déplace également, formant une zone relativement étroite coïncidant avec le front de la zone du Ta.

D'autres essais ont été entrepris, basés, d'une part sur la dissociation des complexes

\* Nous remercions ici Mlle UYTTERHAEGEN qui s'est chargée des mesures de la radioactivité des centaines d'essais.

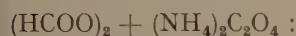
en milieu acide citrique, d'autre part sur la stabilité relative des complexes citriques et oxaliques des deux éléments. Nous avons employé dans ce but respectivement des solutions tampon acide citrique + citrate de potassium de pH variant de 2.02 à 7.81 et des solutions d'acide oxalique + oxalate d'ammonium de pH 2.14 à 5.76.

Les résultats sont entièrement comparables à ceux obtenus avec la solution au tétraborate: il y a superposition de zones pour les deux éléments, tandis que la distance de migration augmente avec le pH. La zone du Nb est plus étalée.

#### IV. SÉPARATION DU Nb ET DU Ta SOUS FORME DE COMPLEXES OXALIQUES

Tenant compte des pH de précipitation des complexes oxaliques trouvés par HAISSINSKY (Tableau I), nous serons limités à des valeurs de pH moins élevées pour les solutions tampons employées.

Trois solutions tampons différentes ont été essayées:



Toutes les solutions employées étaient 0.25M en oxalate tandis que la concentration en acide oxalique variait de 0 à 0.25M. Une solution d'acide oxalique pur 0.25M a également été essayée. Le pH variait de 5.76 pour l'oxalate à 2.14 pour l'acide. La différence de potentiel entre les électrodes était de 200 V, la durée d'électrophorèse de 2 h.

Aucune solution n'a permis la séparation des 2 éléments. Comme pour les complexes citriques il y a superposition des zones. Cependant, contrairement à ce que nous avons trouvé là, la vitesse de migration diminue quand le pH augmente. Nous devons remarquer cependant que la variation de la force ionique des solutions n'est certainement pas sans influence. D'autre part toutes les solutions employées sauf l'oxalate pur et l'acide pur, ont donné deux maxima bien distincts pour le Ta.

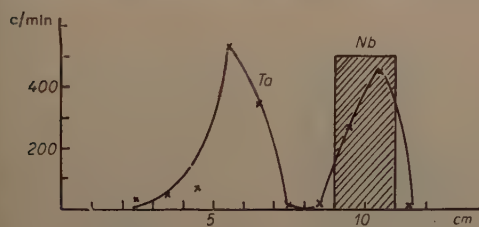


Fig. 2. Déplacement de Nb et de Ta. Solution tampon:  $(\text{COOH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ , pH 4.46.

Nous avons représenté dans la Fig. 2 le résultat obtenu avec une solution tampon de pH 4.46. La zone niobique a été hachée.

La présence de deux zones distinctes semble indiquer que le Ta existe sous forme de deux ions complexes tantaloxaliques différents. Ce problème intéressant n'a pu être traité jusqu'ici.

#### Acide citrique + $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

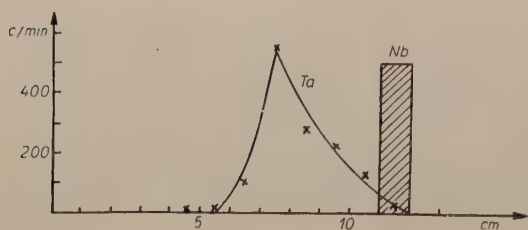
Des solutions tampons citriques - phosphatiques de pH variant de 4.6 à 5.8 ont été préparées suivant les indications de McILVAINE<sup>18</sup>.

La concentration totale des solutions est relativement constante. Avec ces solutions, l'électrophorèse a été poursuivie pendant 3 h 30' avec une différence de potentiel aux électrodes de 200 V.

Comparant les résultats obtenus avec les différentes solutions, nous constatons que la vitesse de migration augmente en fonction du pH comme c'était le cas pour les complexes citriques. Aussi il n'y a plus qu'une seule zone pour le Ta. La séparation obtenue varie en fonction du pH et passe par un optimum pour la solution de pH = 5.4.

Avec cette solution le Nb se retrouve dans une zone très étroite, mais la séparation est rendue difficile du fait que la zone du Ta présente un élargissement assez prononcé.





Dans la Fig. 3 le résultat obtenu avec cette solution a été représenté.

Fig. 3. Déplacement de Nb et de Ta. Solution tampon: acide citrique +  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , pH 5.4.

### Acide citrique-citrate de potassium

Nous avons remplacé dans la solution tampon précédente le phosphate de sodium par le citrate de potassium. Les quantités d'acide citrique et de citrate ont été variées de façon à obtenir des solutions de force ionique constante, égale à 0.6, et de pH variant de 2.09 pour l'acide pur, à 6.81 pour la solution de citrate. Une solution de force ionique double a également été essayée. L'électrophorèse a été poursuivie pendant 3 h avec une différence de potentiel aux électrodes de 200 V.

Après détection des zones nous avons déterminé pour les différentes solutions employées les distances parcourues respectivement par le maximum de la zone tantalique et le centre de la zone niobique, mesurées à partir du centre du ruban — point de départ. Les valeurs moyennes de trois essais avec chaque solution sont reproduites dans la Fig. 4. La distance verticale entre les deux courbes est une mesure de la séparation obtenue. Nous voyons que celle-ci sera optima entre les valeurs de pH 3.2 et 3.4 et qu'elle diminue tant pour les solutions de pH inférieur que pour celles de pH plus élevé. En outre pour la solution acide (pH 2.09) le Ta est réparti sur toute la largeur du ruban. La zone niobique devient également très large, de même que dans la solution de citrate (pH 6.81). La situation des zones a été représentée dans la Fig. 5. Nous voyons qu'une séparation complète des deux éléments est obtenue moyennant les solutions tampons de pH 3.20 à 3.40, tandis que pour des valeurs de pH inférieures et supérieures la séparation devient moins satisfaisante. Pour les valeurs extrêmes il y a superposition complète.

Bibliographie p. 88

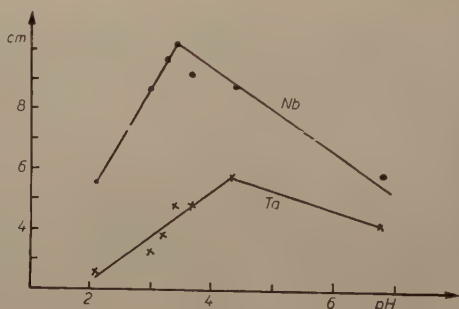


Fig. 4. Situation des zones de Nb et de Ta en fonction du pH.

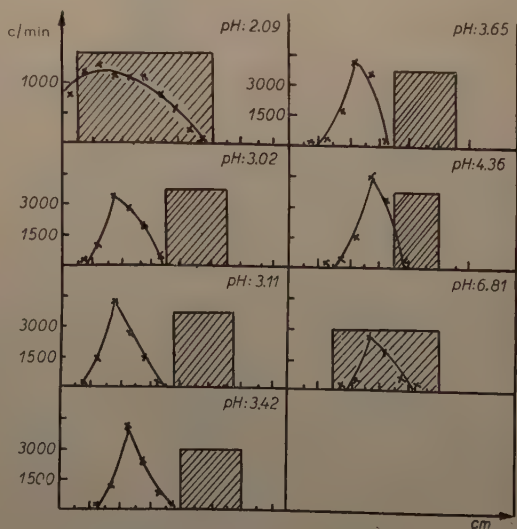


Fig. 5. Déplacement de Nb (hachuré) et de Ta (courbe). Solution tampon: acide citrique + citrate de K.

Nous avons pu constater également que l'augmentation de la force ionique de la solution tampon de 0.6 à 1.2 diminue de façon appréciable la vitesse de migration et la distance entre les zones à séparer.

Des essais ont été entrepris avec la solution citrique de pH 3.42 afin d'améliorer la séparation obtenue en déplaçant la zone initiale vers l'extrémité négative du ruban et en prolongeant la durée de l'électrophorèse.

La comparaison des résultats obtenus avec ceux obtenus en partant du centre, permet de formuler les faits suivants:

1. La vitesse de déplacement des ions dans le papier est plus grande du côté de l'électrode négative que du côté de l'électrode positive.
2. La vitesse de déplacement diminuant, la distance parcourue par les ions n'est pas proportionnelle au temps d'électrophorèse.
3. La séparation obtenue en partant de l'extrémité du côté de l'électrode négative est moins satisfaisante qu'en partant du centre, même après un temps double et une distance parcourue beaucoup plus grande. Ce fait est dû surtout à l'élargissement de la zone tantalique.

Ces résultats nous ont conduit à étudier plus profondément les différents facteurs jouant un rôle dans la séparation des ions par électrophorèse sur papier. Il serait intéressant en effet de déterminer des conditions telles que le déplacement des ions soit proportionnel au temps, ce qui permettrait d'améliorer la séparation par simple augmentation de la durée d'électrophorèse.

#### V. ÉTUDE DES DIFFÉRENTS FACTEURS INFLUENÇANT LA SÉPARATION DES IONS PAR ÉLECTROPHORÈSE SUR PAPIER

##### *Relations générales*

Nous savons que les ions d'une solution, sous l'influence d'un champ électrique uniforme  $F$ , se déplacent avec une vitesse  $v_i$  donnée par la relation:

$$v_i = u_i F = \frac{Z_i e_0 F}{300.6 \pi \eta r_i} \quad \text{cm/sec} \quad (1)$$

dans laquelle  $u_i$  = la mobilité de l'ion  $i$   
 $Z_i$  = le nombre de charges élémentaires  $e_0$   
 $r_i$  = le rayon de l'ion migrant  
 $\eta$  = la viscosité de la solution.

La distance parcourue en un temps  $t$  sera:

$$d_i = v_i t = u_i F t \quad (2)$$

Si nous plongeons dans la solution deux électrodes distantes de  $L$  cm et si nous appliquons entre les électrodes une différence de potentiel de  $E$  volts, nous obtenons:

$$d_i = u_i t \frac{E}{L} = u_i t \frac{iR}{L}$$

où  $i$  est l'intensité du courant et  $R$  la résistance de la colonne. Substituant  $R$  par sa

valeur en fonction de la conductivité de la solution et des dimensions de la colonne, nous obtenons:

$$R = \frac{I}{\kappa} \frac{L}{s} \text{ et } d_i = \frac{u_i t i}{\kappa \cdot s} \dots \dots \dots (3)$$

Il s'en suit que la distance parcourue par un ion donné est proportionnelle à l'intensité du courant appliqué et inversement proportionnelle à la valeur des facteurs  $s$  et  $\kappa$ . L'augmentation de  $\kappa$  diminuera en même temps  $u_i$  par augmentation de la viscosité  $\eta$  et de la valeur effective du courant  $i$  causant la migration des ions à séparer.

Quand nous appliquons l'électrophorèse sur une bande de papier, d'autres facteurs interviennent et le phénomène devient plus compliqué. Nous devons tenir compte d'abord d'un courant d'électro-endosmose résultant, sous l'influence d'un champ électrique appliqué, dans un déplacement de la solution à vitesse constante dans une direction dépendant de la charge du papier — ordinairement négatif.

D'autre part la solution monte dans le ruban des deux côtés, avec une vitesse décroissante à partir des réservoirs d'électrolytes vers le centre du papier, et dépendant du degré de saturation de ce dernier. Après saturation ce courant de liquide ne sert plus qu'à compenser la perte par évaporation.

Il s'en suit qu'une particule chargée partant du centre sous l'influence du champ électrique avec une vitesse d'électrophorèse constante, sera entraînée en sens inverse par un courant liquide dont la vitesse augmente vers les extrémités du ruban. La particule viendra au repos à un point où les deux vitesses seront égales. Partant d'une extrémité le déplacement sous l'influence du courant liquide s'ajoute à la migration par électrophorèse, devient 0 au centre, puis prend le signe inverse.

PUCAR<sup>19</sup>, DE WAELE<sup>20</sup> et MACHEBOEUF<sup>21</sup> ont étudié intensément ces phénomènes. Tenant compte du courant d'électro-endosmose et des courants de saturation MACHEBOEUF a calculé pour la distance parcourue par une particule chargée à partir d'un point  $x_0$  et dans un temps  $t$ , la relation suivante:

$$x - x_0 = \frac{(\varepsilon - kx_0) (1 - e^{-kt})}{k}$$

où  $\varepsilon$  est la vitesse d'électrophorèse de la particule sous l'influence du champ appliqué, et  $k$  une constante dépendant de la vitesse d'évaporation.

Il a montré que tous les autres facteurs tenus constants, la particule viendra au repos en un même point, indépendamment du point de départ. Ce point d'équilibre ne dépend que de la vitesse d'électrophorèse et d'évaporation et est donné par la relation

$$x_E = \frac{\varepsilon}{k}$$

Plusieurs conclusions importantes découlent immédiatement de ces considérations:  
1. Pour obtenir une séparation proportionnelle au temps d'électrophorèse il faudra tâcher de déplacer le point d'équilibre vers l'infini. Dans ce but il faut réduire au minimum le courant de saturation. A cet effet:

- a) on ne commencera l'électrophorèse qu'après saturation complète du papier.
- b) on évitera tant que possible l'évaporation pendant l'électrophorèse.

Travaillant en chambre close saturée, l'évaporation sera fonction de la température ambiante et de la chaleur produite dans le ruban sous l'influence du courant imposé.

On calcule pour la chaleur dégagée par  $\text{cm}^2$  de surface:

$$G = 0.24 \frac{i^2 t}{\kappa \cdot s}$$

Aussi nous relatant à la relation (3) on en déduit qu'on aura avantage à diminuer l'ampérage et à augmenter  $t$  tenant le produit  $i \cdot t = C^t$ .

2. La relation (3) montre l'influence de la concentration de la solution tampon ( $\kappa$ ) ainsi que de la structure du papier. Le facteur  $s$  est en effet la section efficace du papier, déterminé par la relation:

$$s = \frac{G_V - G_S}{\delta \cdot L}$$

où  $G_V$  est le poids du papier à l'état saturé et  $G_S$  le poids du papier sec,  $\delta$  la densité de la solution et  $L$  la longueur du papier. En outre la distance réelle  $d'$ , parcourue par un ion, n'est pas déterminée par la distance linéaire  $d$  entre la position initiale et finale, mais est donnée par la relation:

$$d' = k d$$

$k > 1$ , étant fonction de la texture du papier employé.

3. A cause de l'évaporation de la solution et du courant de saturation, la concentration de l'électrolyte le long du papier n'est pas constante. Il s'en suit que le potentiel pendant l'électrophorèse n'est pas constant. Il faut le corriger régulièrement, ce qui entraîne une augmentation du courant. En même temps le gradient de potentiel variera le long du ruban, et on ne pourrait attendre un déplacement uniforme des ions. Le contrôle de l'ampérage est alors de première importance.

Dans les expériences suivantes nous avons étudié l'influence de différents facteurs sur la séparation du Nb et du Ta moyennant la solution citrique de pH 3.42.

Nous avons contrôlé d'abord si la relation simple (3) est applicable à condition de tenir compte des courants d'électro-endosmose et de saturation. Ensuite nous avons tâché de réduire ces courants à un minimum et de déterminer des conditions opératoires permettant l'application directe de cette relation.

### Étude expérimentale

Pour étudier l'influence des facteurs  $i$ ,  $\kappa$ ,  $s$  dans le cas de l'électrophorèse sur papier il faut que les courants d'électro-endosmose et de saturation soient nuls, ou reproductibles et constants le long du papier. Comme ce n'est pas le cas en pratique, nous devons tenir compte de leur valeur réelle et corriger les valeurs mesurées des distances parcourues par les ions d'un terme exprimant l'influence de ces courants gênants.

### Mesure du courant d'électro-endosmose et de saturation

Le déplacement de la solution dans le papier sous l'influence du courant d'électro-endosmose et de saturation a été déterminé au moyen d'une solution d'arabinose à 1.1%. Dans ce but le ruban traité à la solution tampon comme de coutume est marqué d'une série de traits distants de 4 cm, à partir du centre. Une petite quantité (10  $\lambda$ ) de la solution d'arabinose est portée sur les différents endroits ainsi indiqués. Pendant



l'électrophorèse, les particules de sucre, non chargées, suivent le mouvement de la solution et sont détectées après un temps convenable au moyen d'une solution de phthalate d'anilino<sup>22</sup>. Le résultat obtenu après 3 h d'électrophorèse avec un courant de 4 mA est représenté dans la Fig. 6 a. Chaque point est la moyenne de 3 essais parallèles. Les déplacements sont comptés positifs pour la direction vers l'électrode positive et vice-versa. L'endroit correspondant sur le papier est indiqué en abscisse, mesuré en cm à partir du centre 0.

Si le courant de saturation est zéro, le courant d'électro-endosmose étant constant sur toute la longueur du papier se traduirait par une droite parallèle à l'abscisse. Nous constatons que ce n'est pas le cas dans les conditions opératoires générales décrites plus haut. L'inclinaison très forte de la droite indique que le courant de saturation est intense aux deux extrémités du papier. Le point d'équilibre est situé du côté de l'électrode négative, indiquant un courant d'électro-endosmose de l'électrode positive à l'électrode négative. Nous avons pu constater également que ces courants sont sujets à des variations assez grandes d'un essai à l'autre.

Dans toutes les expériences ci-dessous nous avons déterminé dans chaque essai les courants d'électro-endosmose et de saturation, pour le centre du papier. Une parallèle menée par le point obtenu à la droite moyenne trouvée pour ces courants dans les mêmes conditions de travail, permet de calculer la correction correspondante au point de départ ainsi qu'au point final.

La moyenne de ces deux valeurs a été appliquée comme correction à la distance parcourue des ions pour obtenir le déplacement par électrophorèse.

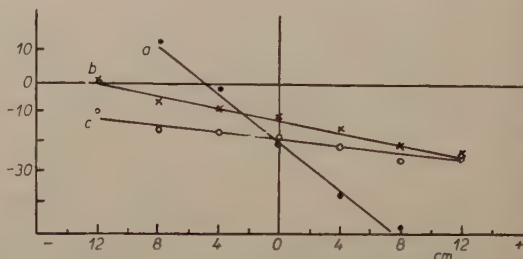


Fig. 6. Courants d'électro-endosmose et de saturation.

### *Déplacement en fonction du temps sous ampérage et force ionique constants*

Une série d'essais a été faite moyennant la solution tampon acide citrique - citrate de pH 3.42 et de force ionique 0.6. L'ampérage fut réglé à 4.5 mA et tenu rigoureusement constant. Les résultats obtenus après 2, 3, 4 et 6 h d'électrophorèse ont montré qu'il n'y a séparation des deux éléments qu'après 6 h. Les distances parcourues ont été mesurées pour le maximum de la bande pour chaque élément. Les résultats obtenus, après correction pour les courants d'électro-endosmose et de saturation, sont représentés dans la Fig. 7, chaque point étant la valeur moyenne de trois expériences. On voit que, dans les conditions choisies il y a linéarité entre le déplacement des ions par électrophorèse et le temps.

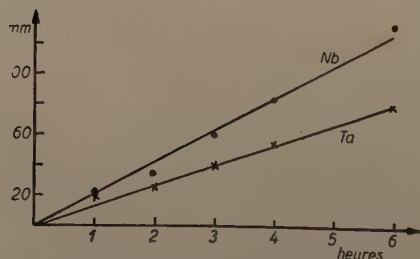


Fig. 7. Déplacement de Nb et de Ta en fonction du temps, sous ampérage et force ionique constants.

### *Influence de la concentration de la solution tampon*

La résistance de la colonne étant fonction de la concentration en électrolyte de la solution tampon, il fallait pour tenir l'ampérage constant, augmenter le potentiel appliqué. Étant limités dans ce sens, nous avons étudié l'influence de la concentration de l'électrolyte sous produit  $i \cdot t$  constant.

Dans une série d'expériences nous avons fait varier les concentrations de l'acide citrique de façon à obtenir des solutions à force ionique  $I$  respectivement égale 0.6 — 0.4 — 0.2 et 0.1, le pH des solutions restant constant = 3.42. L'ampérage variait de 4.5 mA pour la solution à force ionique  $I = 0.6$  à 3 mA pour la solution à force ionique  $I = 0.1$ .

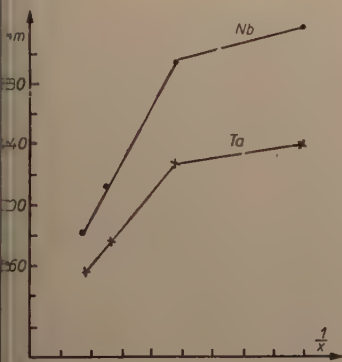


Fig. 8. Déplacement de Nb et de Ta sous produit  $i \cdot t$  constant.

Les résultats obtenus, corrigés pour les courants d'électro-endosmose et de saturation, sont reproduits dans la Fig. 8. Nous pouvons voir qu'entre certaines limites de  $I$  la relation (3) est satisfaite. La distance parcourue par les ions augmente quand la concentration de la solution tampon diminue, et la séparation s'accroît. Pour une solution à force ionique  $I = 0.2$  le Nb a quitté le papier. D'autre part nous obtenons deux pics dus au Ta, indiquant qu'à partir de cette concentration d'autres phénomènes interviennent. Pour la plus basse concentration la valeur de migration est telle que nous étions obligés de limiter le temps à 3 h. Il n'y a plus qu'un maximum très vague et les deux éléments sont répartis sur une largeur très grande du papier.

Ces résultats indiquent qu'en général il y aura une concentration optimale de la solution tampon, qui devra être déterminée expérimentalement. Cette concentration dans les cas présent est celle correspondante à une force ionique  $I = 0.4$ .

### *Influence de l'ampérage*

Dans les expériences suivantes nous avons choisi la concentration de la solution tampon telle que  $I = 0.4$ . Le temps d'électrophorèse est constant = 4 h. Les courants appliqués étaient respectivement 1.5 — 3 — 4 et 4.5 mA.

Jusqu'à la limite supérieure de 4.5 mA, les distances parcourues par les ions, corrigées pour le courant d'électro-endosmose et de saturation, sont proportionnelles au courant appliqué comme on peut le voir dans la Fig. 9.

### *Influence du point de départ*

Dans les conditions optima déduites des expériences précédentes, nous avons tâché de déterminer l'influence du courant de saturation sur la séparation du Nb et du Ta.

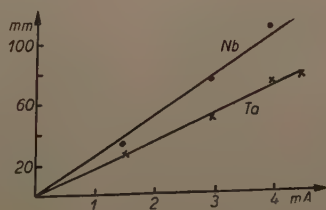


Fig. 9. Déplacement de Nb et de Ta sous temps et force ionique constants.

Dans ces expériences l'ampérage a été réglé à 4 mA; la force ionique  $I$  de la solution tampon est de 0.4. Le mélange à séparer est porté sur le papier du côté de l'électrode négative, à 11 cm du centre. Pour deux séries différentes le temps d'électrophorèse était respectivement 4 et 6 h.

Dans ces conditions la distance parcourue par les ions est très grande, mais il en est de même pour la correction pour le courant de saturation. Après correction pour ce dernier, la relation (3) s'applique encore, tenant compte du fait que l'erreur sur la correction devient grande à cause de la variation de celle-ci le long du ruban. La séparation cependant, malgré la distance parcourue, est moins satisfaisante, même après 6 h d'électrophorèse.

### *Suppression du courant de saturation*

Les expériences précédentes ont montré que la relation (3) reste applicable à l'électrophorèse sur papier à condition de tenir compte des courants d'électroendosmose et de saturation. Si nous arrivons à supprimer ces courants, il sera possible d'améliorer la séparation des deux ions en prolongeant simplement le temps d'électrophorèse. Pour un papier de même longueur, la distance entre les zones pourra être doublée en partant d'une extrémité au lieu du centre.

Pour supprimer le courant de saturation il faut que le papier soit saturé au moment de commencer l'électrophorèse et qu'il le reste pendant toute la durée de l'expérience, c'est-à-dire qu'on évite toute évaporation mesurable.

Nous avons constaté au cours des expériences précédentes, qu'au commencement de l'électrophorèse, l'humidité du papier augmente visiblement, montrant que ce dernier n'est pas saturé. Nous avons essayé d'y remédier de deux façons différentes: soit en portant sur le papier, sur toute sa longueur, une quantité de la solution tampon au moyen d'une pipette; soit en laissant passer le courant d'électrophorèse pendant un certain temps avant de porter le mélange sur le papier. Ce temps de „conditionnement” a été varié de 15 min à 40 min.

L'application du mélange sur le papier après conditionnement se fait par une fente étroite prévue dans le couvercle et normalement couverte d'une petite plaque en plexiglas. Cette technique permet de porter le mélange sur le papier à n'importe quel moment sans influencer la saturation de la chambre.

Les résultats ont montré que les meilleurs résultats sont obtenus en conditionnant pendant 40 min. Dans ces conditions le courant résultant de l'électroendosmose et de la saturation est représenté par une droite à inclinaison beaucoup plus petite que celle obtenue sans ce conditionnement (Fig. 6b).

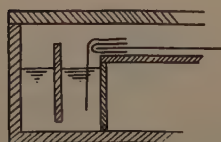


Fig. 10. Schéma du montage avec diaphragme.

Le point d'équilibre est déplacé à 12 cm du centre vers l'électrode négative.

Dans le but de supprimer d'avantage le courant de saturation nous avons essayé la technique représentée dans la Fig. 10.

Le papier d'électrophorèse A mesure 30 cm et repose sur la plaque de verre. Deux bouts de papier B et B' — de même largeur que A et d'une longueur de 6 cm — plongent d'une extrémité dans le réservoir avec la solution tampon tandis que l'autre extrémité est repliée sur le papier central. Le contact direct entre les deux papiers est évité en intercalant une mince feuille de cellophane comme diaphragme. Ce diaphragme

ou le rôle d'inhibiteur par rapport au courant de saturation, tandis que le courant électrique passe sans difficultés.

La saturation du ruban est réalisée en portant sur celui-ci, au moyen d'une pipette, 0.6 ml de la solution tampon, quantité préalablement déterminée. On conditionne ensuite pendant 40 min pour homogénéiser.

Dans ces conditions la droite représentant le courant d'électro-endosmose et de saturation est devenue à peu près horizontale, située complètement en dessous de la droite o. (Fig. 6c). Cela signifie qu'à chaque point du papier le liquide se déplace dans le même sens, vers l'électrode négative. Ces conditions s'approchent du cas idéal où nous n'aurions plus que l'électro-endosmose, représentée par une droite horizontale.

### Stabilité du gradient de potentiel dans le ruban

La réduction du courant de saturation entraîne nécessairement une répartition plus homogène de la solution tampon dans le papier — et un potentiel plus constant le long du ruban.

Nous avons mesuré la différence de potentiel entre des points équidistants sur toute la longueur du papier. Dans ce but la plaque support pour le papier est pourvue de 14 rainures dans lesquelles nous plaçons des fils de Pt, connectés à un voltmètre de précision. Le contact des électrodes est assuré par légère pression sur le papier au moyen d'une seconde plaque.

Les différences de potentiel entre les différents points ont été mesurées en opérant une fois sous voltage constant, une fois sous ampérage constant. Dans les deux cas nous avons comparé les résultats obtenus d'une part dans les conditions ordinaires, d'autre part, au moyen du montage à diaphragmes, après conditionnement.

Les résultats ont été réunis dans la Fig. 11.

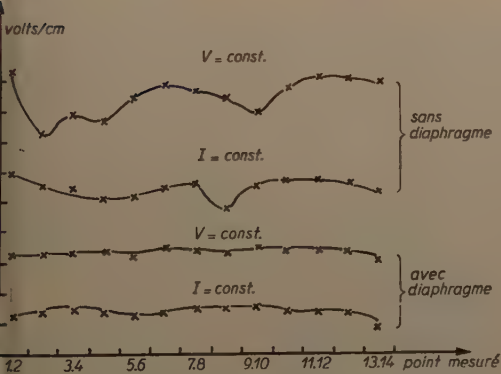


Fig. 11. Variation du gradient de potentiel le long de la bande.

Dans les conditions ordinaires les valeurs mesurées varient le long du papier de façon irrégulière, entraînant un déplacement irrégulier des ions en fonction du point atteint. Après conditionnement et interposition des diaphragmes, les potentiels mesurés sont pratiquement constants. La supériorité de ce mode opératoire est donc manifeste.

### Qualité du papier

Nous avons déjà signalé l'influence du papier figurant de façon implicite dans le facteur  $s$  de la relation (3). Abstraction faite des considérations ci-dessus, il faut tenir compte également de la résistance au déplacement des ions par frottement, adsorption, etc. La distance parcourue par un ion dans le papier sera en réalité donnée par la relation:



$$d' = d \cdot k \cdot k'$$

où  $k'$  est un facteur de résistance,  $< 1$ , difficile à déterminer en valeur absolue, mais variant avec les propriétés du papier et entr'autres en fonction de la charge positive ou négative de ce dernier.

La détermination du courant d'électro-endosmose permet souvent de déterminer le choix du papier dans un but déterminé.

Nous avons comparé au Whatman No. 1, employé dans toutes les expériences précédentes, les papiers Whatman No. 3, 31 et 3 MM. Nous avons employé dans ces expériences le montage à diaphragme et l'électrophorèse a été commencée après conditionnement pendant 40 min. La force ionique de la solution tampon était 0.4. L'électrophorèse a été poursuivie pendant 4 h avec un courant de 4 mA.

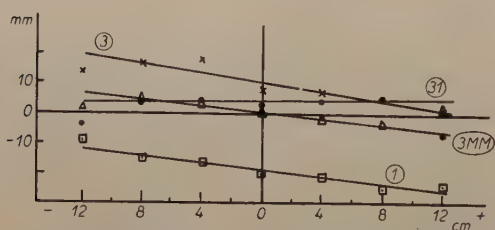


Fig. 12. Courants d'électro-endosmose et de saturation pour différents papiers Whatman.

Dans la Fig. 12 nous avons représenté les courants d'électro-endosmose et de saturation pour les quatre papiers différents. Pour les papiers Whatman 3 MM et 31, le courant de saturation est du même ordre ou même plus faible que pour le Whatman No. 1. Le courant d'électro-endosmose cependant est positif, ce qui signifie, avec la convention adoptée, que les papiers sont chargés positivement. En

conséquence, ils seront moins disposés à la séparation d'ions négatifs. La même conclusion vaut a fortiori pour le Whatman No. 3. Aussi, aucun des nouveaux papiers n'a donné une séparation satisfaisante.

### Conditions définitives

Tenant compte des résultats de toutes les expériences décrites ci-dessus nous avons établi les conditions définitives suivantes pour la séparation du Nb et du Ta sous forme de complexes oxaliques.

*Technique* : chambre close, saturée de vapeur, décrite dans le chap. 2. Les électrodes sont placées horizontalement et parallèles à la largeur du papier.

*Papier* : Whatman No. 1 — bande de 3 cm de largeur et de 30 cm de longueur, suivie de deux bouts de même largeur et de 6 cm de longueur, plongeant dans la solution tampon-montage avec diaphragme.

*Solution tampon* : acide citrique-citrate de potassium : pH = 3.42  
force ionique = 0.4

*Intensité du courant* : 4 mA (220 V)

*Conditionnement* : Le papier, étant préalablement imprégné d'une quantité de solution tampon de 1.6 ml est conditionné pendant 40 min.

La solution à analyser est portée sur le papier à l'endroit désiré par une fente préconisée dans le couvercle et normalement fermée pendant l'électrophorèse.

### Séparation du Nb et du Ta dans les conditions définitives

Nous avons pu montrer que, dans les conditions indiquées, le courant de saturation est très faible. Il s'en suit un déplacement des ions sensiblement indépendant du point de départ sur le ruban et une séparation plus satisfaisante en partant de

l'extrémité négative du ruban et poursuivant l'électrophorèse pendant un temps plus long.

La confirmation de ces conclusions ressort des résultats résumés dans le Tableau II, où les distances parcourues par les ions niobiques et tantaliques sont données respectivement après 4 h d'électrophorèse partant du centre et après 8 h d'électrophorèse partant de 11 cm du centre du côté négatif du ruban.

La Fig. 13 montre la séparation obtenue.

Mobilité des ions

La détermination exacte de la mobilité des ions par mesures d'électrophorèse sur papier est très difficile vu que plusieurs facteurs trop peu connus interviennent.

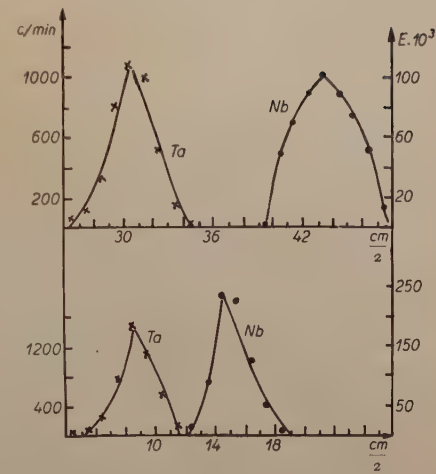


Fig. 13. Déplacement de Nb et de Ta dans les conditions définitives.

TABLEAU II  
DÉPLACEMENT DU Nb ET DU Ta DANS LES CONDITIONS DÉFINITIVES

|    | Distance parcourue            |                                    |
|----|-------------------------------|------------------------------------|
|    | Après 4 h<br>Départ du centre | Après 8 h<br>Départ du côté gauche |
| Ta | 6.8 cm                        | 16.0 cm                            |
| Nb | 9.8 cm                        | 22.5 cm                            |

Cependant, les expériences ci-dessus ont montré qu'en corrigeant les distances mesurées pour le courant d'électro-endosmose et de saturation la relation simple:

$$u_i = \frac{d_i \cdot \kappa \cdot s}{i \cdot t} \cdot k \cdot k'$$

peut être appliquée — où  $k$  est un coefficient mesurant la longueur effective du papier par unité de longueur rectiligne, et  $k'$  un facteur tenant compte de la résistance par frottement, par adsorption, etc.

La valeur de  $k$  est donnée par la relation:

$$k = \frac{L'}{L} = \frac{R \cdot s \cdot \kappa}{L}$$

où  $L'$  est la distance effective dans le papier et  $L$  la distance rectiligne —  $R$  est la résistance du ruban,  $\kappa$  la conductivité et  $s$  la section efficace<sup>15</sup>.

Le facteur  $k'$  ne pourrait être déterminé que par comparaison. Négligeant ce facteur, la relation simple permet de comparer les mobilités relatives de différents ions de même signe. Nous avons calculé les valeurs  $u_i$  pour les ions complexes niobiques et tantaliques.

Nous avons trouvé dans la solution tampon employée:

$$u_{Ta} : 0.89 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}/\text{sec}$$

$$u_{Nb} : 1.27 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}/\text{sec}$$

Ces résultats sont comparables aux vitesses trouvées dans la littérature pour d'autres ions complexes.

### RÉSUMÉ

1. La séparation de Nb et de Ta à l'échelle micro a été étudiée par électrophorèse sur papier en employant des complexes oxaliques et citriques de Nb et de Ta et plusieurs mélanges tampons.

2. Une séparation satisfaisante est obtenue en employant des complexes oxaliques et comme solution tampon un mélange d'acide citrique et de citrate de potassium de pH 3.42 et de force ionique 0.4.

3. Les différents facteurs ayant une influence marquée sur le déplacement des ions par électrophorèse sur papier ont été étudiés et on a pu montrer qu'il est de première importance de supprimer les courants de saturation.

4. La suppression des courants de saturation est obtenue par conditionnement et en employant un montage à diaphragmes. Il s'est avéré que dans ces conditions le déplacement des ions dans le papier, sous ampérage et force ionique constants, est une fonction linéaire du temps d'électrophorèse, et des séparations difficiles deviennent possibles sur des rubans plus longs.

### SUMMARY

A study has been made of the separation of Nb and Ta on a micro-scale by paper electrophoresis, using oxalic and citric complexes and different buffer solutions.

A fairly good separation is obtained by using oxalic complexes and, as buffer solution, a mixture of citric acid and potassium citrate of pH 3.42 and ionic strength 0.4.

Different factors influencing the displacement of ions by paper electrophoresis have been examined. It is shown that, if saturation currents are minimized, the displacement is practically proportional to the time of electrophoresis, and more difficult separations become possible using longer strips.

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Trennung von Nb und Ta in Form von Oxalat- und Zitratkomplexen wurde durch Papierelektrophorese und mit verschiedenen Pufferlösungen untersucht.

Eine gute Trennung wurde mit den Oxalatkomplexen und einer Pufferlösung von Zitronensäure und Kaliumzitrat von pH 3.42 und 0.4 Ionenstärke erhalten.

Zahlreiche Faktoren, welche die Bewegung der Ionen im Papier beeinflussen wurden untersucht. Es wurde gezeigt dass die Verschiebung proportional der Elektrophoresezeit ist wenn die Sättigungsströme genügend herabgesetzt werden.

### BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> W. R. SCHOELLER ET A. R. POWELL, *Analyst*, 53 (1928) 266.
- <sup>2</sup> C. MARIGNAC, *Ann. chim. et phys.*, [4] 9 (1866) 249.
- <sup>3</sup> K. A. KRAUS ET G. E. MOORE, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 3855.
- <sup>4</sup> E. H. HUFFMAN, J. IDDINGS ET R. C. LILLY, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 4474.
- <sup>5</sup> J. GILLIS, J. EECKHOUT, P. CORNAND, A. SPEECKE, *Mededel. Koninkl. Vlaam. Acad. Wetenschap. Belg.*, 15, (1953) 3.
- <sup>6</sup> F. H. BURSTALL, P. SWAIN, A. F. WILLIAMS ET G. A. WOOD, *J. Chem. Soc.*, (1952) 1497.
- <sup>7</sup> R. A. MERCER ET R. A. WELLS, *Analyst*, 79 (1954) 339.
- <sup>8</sup> E. BRUNINX, J. EECKHOUT ET J. GILLIS, *Mikrochim. Acta*, à paraître.
- <sup>9</sup> E. DURRUM, *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (1950) 2943.
- <sup>10</sup> A. GORDON, J. GROSS ET P. O'CONNOR, *Nature*, 169 (1952) 19.
- <sup>11</sup> C. WUNDERLY, *Science*, 117 (1953) 248.
- <sup>12</sup> T. WIELAND ET E. FISHER, *Naturwissenschaften*, 35 (1948) 29.
- <sup>13</sup> H. McDONALD ET R. SPITZER, *Circulation Research*, 1 (1953) 396.
- <sup>14</sup> H. CREMER ET A. TISELIUS, *Biochem. Z.*, 320 (1950) 273.
- <sup>15</sup> H. G. KUNKEL ET A. TISELIUS, *J. Gen. Physiol.*, 35 (1951) 89.
- <sup>16</sup> J. ROBBINS ET J. RALL, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 81 (1952) 530.
- <sup>17</sup> G. HAISSINSKY, *Anal. Chim. Acta*, 4 (1950) 328.
- <sup>18</sup> W. M. CLARK, *The Determination of Hydrogen Ions*, London, 1928.
- <sup>19</sup> Z. PUCAR, *Arhiv Kem.*, 25 (1953) 205.
- <sup>20</sup> J. DE WAEL, *Chem. Weekblad*, 229 (1953) 49.
- <sup>21</sup> M. MACHEBOEUF, *Bull. soc. chim. biol.*, 35 (1953) 346.
- <sup>22</sup> S. PARTRIDGE, *Nature*, 164 (1949) 443.

Reçu le 29 avril 1955

## A QUICK HETEROMETRIC MICRODETERMINATION OF CALCIUM AS SULFATE IN EXCESSES OF MAGNESIUM OR OTHER SUPPLEMENTS

by

M. BOBTELSKY AND J. EISENSTADTER

*Department of Inorganic and Analytical Chemistry, Hebrew University, Jerusalem (Israel)*

## INTRODUCTION

Many methods for the determination of calcium are known. Our purpose was to investigate the necessary conditions for the application of these methods to a precise and quick heterometric determination of calcium. From our experience we know that no parallel can be drawn between micro- or macro-gravimetry and heterometry because different factors are of primary importance in the latter case. Therefore, experience with a given gravimetric method cannot be transferred automatically to heterometry<sup>1-2</sup>. Thus the advantages offered by the delicate oxalate method cannot be exploited in heterometry because of the different working conditions. The  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ -precipitation occurs in heterometry at room temperature (at which we have worked so far), and no definite oxalate-hydrate is obtained.

In this report we present results for the determination of calcium as sulfate. The sensitivity of this determination is probably of the same order as with other anions such as phosphate, carbonate, *etc.* In addition, the determination of calcium as sulfate can be carried out in the presence of most other cations without the need for previous separation. No adjustment of pH is necessary and free acids, weak or strong, in excess, may be present in solution, if the other working conditions are maintained. If we disregard exceptional cases, a regular titration takes about 15 minutes. This length of time serves as an indication that the heterometric titration occurs normally. Titrations in the presence of large excesses of acids or salts, which interfere with the regular course of the reaction, take longer. 2-4 mg calcium are required for an analysis and the calcium may be determined with an error of 0.0-1.7%. It would be very difficult to take into consideration all the various conditions under which calcium solutions may be analysed. In this report we concentrate on the analysis of calcium in the presence of very large excesses of magnesium chloride. In the presence of other cations or anions only preliminary experiments have been carried out, but these were sufficient to show that no difficulties would be encountered in determining calcium in the presence of comparable quantities of other supplements. Neither divalent nor trivalent cations cause difficulties if present in amounts of the same order of magnitude as calcium, or in even greater amounts.



The method presented is especially useful for the determination of calcium in magnesium chloride solutions. Although calcium sulfate is insoluble in 90% ethyl alcohol, in pure calcium solutions the precipitation occurs with difficulty. For these analyses we used a Ca-solution which contained in 10 ml the maximum amount of calcium (4 mg); this gives a very low maximum optical density. We found that a minimum amount of  $\text{MgCl}_2$  must be present. The optimum amount of  $\text{MgCl}_2$  which is necessary, is approximately proportional to the amount of calcium in the analysed solution and is very high. The calcium therefore accounts for only a few percent of the total metal content. The heterometric method requires some experience and the advantage of the method becomes obvious if large numbers of such determinations have to be made. If calcium is present as phosphate or carbonate it has to be dissolved in a minimum of strong acid and then diluted with alcohol which already contains the necessary amount of magnesium chloride. The percentage of calcium in the concentrated magnesium chloride may be as low as 2-3%.

The influence of increased concentrations of magnesium chloride on the maximum density values, and on the character of the heterometric curves obtained, is very interesting and instructive and will therefore be more fully discussed later in this paper.

## EXPERIMENTAL

### *Chemicals and solutions*

Ordinary distilled ethyl alcohol of about 94% alcohol was used throughout this investigation.

The reagents were all Baker, 'AnalaR' or c.p. Crystallized calcium chloride ( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) AnalaR was used. The magnesium chloride was  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  'AnalaR'. The sulfuric acid was dissolved in alcohol and then brought to an alcohol content of 90% by volume. In all titrations of calcium with sulfuric acid, or *vice versa*, the molarity of both reagents was the same.

### *Apparatus and working conditions*

All the titrations were carried out with a Heterometer. The technique and the working conditions were the same as in previous heterometric investigations<sup>1</sup>. The fundamentals of the heterometric method are presented in a separate paper<sup>2</sup>.

The end-points of the titrations were obtained from enlarged titration curves in the following way: a line, which was generally horizontal, was drawn through a few points of the constant maximum densities. Another line was drawn through the measured points of the last part (= the last quarter) of the titration. The point of intersection of this line with the maximum density line was taken as the end-point (= X) of the titration.

## RESULTS AND DISCUSSION

*General:* A selection of results is compiled in two tables whilst the curves of some experiments are presented in Fig. 1. The numeration is the same in the tables and the curves. From the results obtained the following may be deduced: the titrations of calcium chloride with sulfuric acid could not be carried out well in pure alcoholic calcium chloride solutions, although clear end-points were obtained (Table 1, expts. 1 and 9). The maximum densities obtained are very low even with the highest concentration of calcium used. The addition of acetic acid or sodium acetate does not improve the results (in the presence of acetate no precipitation occurred, expt. 2.). We soon ascertained that the addition of magnesium chloride acts favourably on the precipitate and that the maximum optical densities obtained in the presence

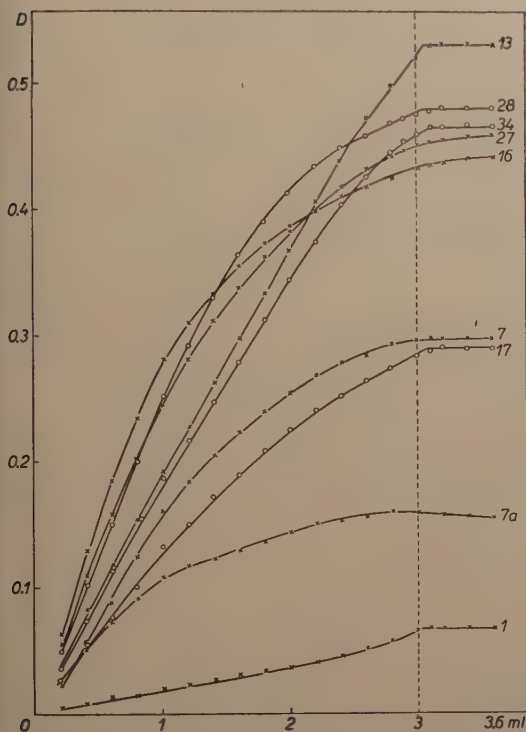


Fig. 1. Titration curves of calcium chloride with sulfuric acid.

of magnesium chloride are about three times higher, than in its absence. The effects which were obtained with various other supplements could not be studied with certainty, unless the solution contained a minimum amount of magnesium chloride, because the density values were low and no clear results were obtained. Therefore, these experiments with added supplements were carried out in the presence of an optimum amount of magnesium chloride. The addition of acetic acid in all these cases had no influence and the experiments were therefore carried out in its presence.

Many parallel experiments were made with 3 ml  $\text{CaCl}_2$  0.02M and 3 ml  $\text{CaCl}_2$  0.04M, for the following reason: the maximum densities obtained in this investigation are low even when using a higher amount of calcium. This in general does

not prevent a precise determination of calcium. But on working with too small an amount of calcium, the danger exists, that in the presence of a supplement (e.g. trivalent cation) the precipitation may be cancelled altogether, whilst if titrated in the presence of a larger amount of calcium, the influence of the supplements may be insignificant. Thus if a comparison is made of the results obtained in the presence of acids (Table 2), we see that in the presence of a smaller amount of calcium, the titration time is lengthened (expts. 17 and 18). If the same acid is added in the presence of a larger amount of calcium, the maximum density values are not lowered at all (expts. 27 and 28).

#### INFLUENCE OF MAGNESIUM CHLORIDE

In the heterometric titrations, magnesium chloride, of all salts tried, produces the most favourable effect on the precipitation. This can be seen from the tables as well as from Fig. 1. Magnesium chloride is very soluble in alcohol and high concentrations of this salt may be prepared. No other chloride shows a similar effect. With both the lower and the higher amount of calcium used, we obtain an optimum effect on increasing the amount of magnesium chloride added, approximately until the molar ratio  $\text{Ca} : \text{Mg} = 1 : 30$ . On further increasing the concentration of magnesium chloride, the maximum density values obtained slowly decrease. Simulta-

TABLE I

Composition: 3 ml  $\text{CaCl}_2$  aM alc. + b ml supplements alc.  
+ (7-b) ml alc. + x ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aM alc.

Temp. 18° C. Ca content: 2.405 mg or 4.81 mg

| Expt. number | Supplements |                               |   | % Ca | Molarity (a) | End-point x ml $\text{H}_2\text{SO}_4$ | Titration time in min | Initial precip. at ml | Maximum density value | % error |
|--------------|-------------|-------------------------------|---|------|--------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 1            | 6.5 ml alc. | + 0.5 ml $\text{H}_2\text{O}$ |   |      | 0.02         | 3.02                                   | 16                    | 0.3                   | 0.07                  | +0.6    |
| 2            | 6.5 "       | + 0.5 "                       | $\text{CH}_3\text{COONa}$ 2M aq.                              |      | 0.02         | $\infty$                               |                       |                       |                       |         |
| 3            | 5.0 "       | + 1 "                         | $\text{MgCl}_2$ M alc. + 1 ml $\text{CH}_3\text{COOH}$ M alc. |      | 0.01         | 2.95                                   | 19                    | 0.6                   | 0.14                  | -1.7    |
| 4            | 5.5 "       | + 0.5 "                       | " M aq. + 1 "   |      | 0.02         | 2.95                                   | 13                    | 0.2                   | 0.22                  | -1.7    |
| 5            | 5 "         | + 1 "                         | " 2M alc. + 1 "   |      | 0.02         | 3.00                                   | 15                    | 0.2                   | 0.27                  | 0.0     |
| 6            | 3.5 "       | + 2 "                         | " M " + 1 "   | 4.8  | 0.02         | 3.02                                   | 15                    | 0.2                   | 0.23                  | +0.6    |
| 7            | 4.0 "       | + 2 "                         | " 2M " + 1 "  | 2.4  | 0.02         | 2.95                                   | 27                    | 0.2                   | 0.29                  | -1.7    |
| 7a           | 2 "         | + 4 "                         | " 2M alc. + 1 "   | 1.2  | 0.02         | 2.9                                    | 45                    | 0.4                   | 0.15                  | -3.3    |
| 8            | 6.5 "       | + 0.5 "                       | $\text{H}_2\text{O}$  |      | 0.04         | 3.03                                   | 16                    | 0.2                   | 0.16                  | +1.0    |
| 9            | 4.5 "       | + 0.5 "                       | + 2 "   |      | 0.04         | 3.05                                   | 12                    | 0.2                   | 0.16                  | +1.7    |
| 10           | 6.5 "       | + 0.5 "                       | $\text{MgCl}_2$ M aq.   |      | 0.04         | 3.04                                   | 12                    | 0.2                   | 0.39                  | +1.3    |
| 11           | 6.5 "       | + 0.5 "                       | " 2M "  |      | 0.04         | 2.95                                   | 22                    | 0.2                   | 0.42                  | -1.7    |
| 12           | 5.5 "       | + 0.5 "                       | " 2M " + 1 "  |      | 0.04         | 3.03                                   |                       | 0.2                   | 0.47                  | +1.0    |
| 13           | 4 "         | + 2 "                         | " 2M alc. + 1 "   | 4.8  | 0.04         | 3.05                                   | 14                    | 0.2                   | 0.53                  | +1.7    |
| 14           | 3 "         | + 3 "                         | " 2M " + 1 "  |      | 0.04         | 3.05                                   | 23                    | 0.2                   | 0.47                  | +1.7    |
| 15           | 2 "         | + 4 "                         | " 2M " + 1 "  | 2.4  | 0.04         | 3.02                                   | 27                    | 0.2                   | 0.51                  | +0.6    |
| 16           |             | 6 "                           | " 2M " + 1 "  | 1.6  | 0.04         | 3.05                                   | 31                    | 0.2                   | 0.43                  | +1.7    |

TABLE II

Composition: 3 ml CaCl<sub>2</sub> aM alc. + b ml supplements alc.  
+ (7-b) ml alc. + x ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aM alc.

Temp. 18° C. Ca content: 2.405 or 4.81 mg

| Expt. number | Supplements                   |                                    |                   |             |  | % supplement  | Molar-<br>ratio<br>(a) | End-<br>point,<br>x ml<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Titra-<br>tion time<br>in min | Initial<br>precip.<br>at ml | Maxi-<br>mum<br>density<br>value | %<br>error. |
|--------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------|-------------|--|---------------|------------------------|--|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------|
| 17           | 2 ml MgCl <sub>2</sub> M alc. | + 1 ml CH <sub>3</sub> COOH M alc. | + 1 ml HCl M alc. | + 3 ml alc. |  |               | 0.02                   | 3.02   | 40                            | 0.2                         | 0.29                             | +0.6        |
| 18           | 2 "                           | "                                  | "                 | + 5 "       | "  |               | 0.02                   |  | 100                           | 1.4                         | 0.16                             |             |
| 19           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.5 ml MnCl <sub>2</sub> M alc.                    | + 3.5 ml alc. | 92                     | 2.96   | 15                            | 0.2                         | 0.27                             | -1.3        |
| 20           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.5 ml ZnCl <sub>2</sub> M alc.                    | + 3.5 ml alc. | 93.2                   | 2.96   | 14                            | 0.2                         | 0.26                             | -1.3        |
| 21           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 4 ml NiCl <sub>2</sub> 0.1 M alc.                  |               | 90.7                   | 2.93   | 14                            | 0.2                         | 0.25                             | -2.3        |
| 22           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.5 ml Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> M alc.    | + 3.5 ml alc. | 96                     | 2.95   | 21                            | 0.2                         | 0.24                             | -1.7        |
| 23           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.2 " CuCl <sub>2</sub> M alc.                     | + 3.8 " "     | 84.4                   | 2.95   | 20                            | 0.2                         | 0.27                             | -1.7        |
| 24           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.2 " FeCl <sub>3</sub> M alc.                     | + 3.8 " "     | 83                     | 2.97   | 25                            | 0.2                         | 0.27                             | -1.0        |
| 25           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.2 " Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> M alc.     | + 3.8 " "     | 81                     | 2.7  | 22                            | 0.2                         | 0.25                             |             |
| 26           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 1 " AlCl <sub>3</sub> 0.1 M alc.                   | + 3 " "       | 53                     | 2.95   | 15                            | 0.2                         | 0.25                             | -1.7        |
| 27           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 1 ml HCl M alc.                                    | + 3 ml alc.   |                        | 3.1  | 10                            | 0.2                         | 0.46                             | +3.4        |
| 28           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 1 " HNO <sub>3</sub> M alc.                        | + 3 ml alc.   |                        | 3.02   | 8                             | 0.2                         | 0.48                             | +0.6        |
| 29           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 1 " H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0.2 M alc.      | + 3 ml alc.   |                        | 3.05   | 22                            | 0.2                         | 0.42                             | +1.7        |
| 30           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.2 ml H <sub>3</sub> Citrate M alc.               | + 3.8 ml alc. |                        | 3.04   | 17                            | 0.2                         | 0.50                             | +1.3        |
| 31           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.5 " Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.5 M alc. | + 3.5 ml alc. | 59.3                   | 3.10   | 26                            | 0.2                         | 0.43                             | +3.3        |
| 32           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.5 " Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 0.5 M alc. | + 3.5 ml alc. | 72                     | 2.9  | 12                            | 0.2                         | 0.46                             | -3.3        |
| 33           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.2 " FeCl <sub>3</sub> 0.5 M alc.                 | + 3.8 ml alc. | 56                     | 3.0  | 18                            | 0.2                         | 0.45                             | 0.0         |
| 34           | 2 "                           | "                                  | "                 | "           | + 0.5 " FeCl <sub>3</sub> 0.5 " "                    | + 3.5 " "     | 74.5                   | 2.96   | 12                            | 0.2                         | 0.47                             | -1.3        |



neously, the titration time gradually increases and the location of the first maximum optical density point becomes less certain. It is remarkable that the optimum effect when the higher amount of calcium is used lies at a higher concentration of magnesium chloride than is the case with the lower amount of calcium.

Analysing the results we may arrive at the following explanation of what happens in the ethyl alcoholic solutions. In the absence of magnesium chloride the titration time remains the same as in the presence of the optimum concentration of magnesium chloride, but the  $\text{CaSO}_4$  particles formed absorb the light less and are probably smaller. The addition of magnesium chloride increases the growth of the solid particles although their number may be less than is the case in the absence of magnesium chloride. Magnesium nitrate apparently does not have a similar effect to magnesium chloride. The presence of  $\text{NH}_4\text{Cl}$  does not show a clear influence of the chlor anions. On the other hand, if it is caused by the binding of water molecules to magnesium chloride, then less magnesium chloride would be required at the optimum with the higher amount of calcium. But the opposite is the case. It must therefore be assumed that a distinct interrelation exists between the amount of calcium and the concentration of magnesium chloride at the optimum. If these results are compared with those obtained in the heterometric determination of calcium as calcium-phthalate<sup>3</sup>, also in the presence of magnesium, we arrive at the following conclusions: the favourable influence of the lower concentrations of magnesium chloride on the heterometric precipitation of  $\text{CaSO}_4$  is probably *specific* for this reaction. In addition there is a negative effect due to increasing viscosity with increasing concentration of magnesium chloride. In both reactions this has a retarding effect on the formation of the particles; this effect is of the same character both in the case of  $\text{CaSO}_4$  and in that of Ca-phthalate.

#### INFLUENCE OF SUPPLEMENTS

The addition of supplementary salts or acids to a  $\text{CaCl}_2$ -solution, which contains approximately an optimum amount of magnesium chloride, causes no further improvement in the results obtained. Some results may be seen in Table II. Since these are preliminary experiments, they only permit us to draw general conclusions. The presence of bivalent cations in a molar concentration which is either equal or even higher than the molar concentration of calcium, has no measurable influence on the heterometric titration of calcium. There is a negative effect if trivalent cations as chlorides or nitrates are present in higher concentrations; the determination of the end-point becomes illusory even if the maximum density value does not decrease. But if the molar concentration of the supplementary salts is of the same order as that of the calcium chloride, the supplement does not interfere. The same occurs with phosphoric or citric acid which do not influence the results when present in moderate amounts.

#### DETERMINATION OF CALCIUM

*Solutions:* A 2M solution of  $\text{MgCl}_2$  in alcohol is prepared by dissolving pure crystallized  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  in 95% alcohol. A 0.04M solution of sulfuric acid 'AnalaR' in alcohol is generally used for the titration of calcium. A normal acetic acid solution is prepared by dissolving the necessary amount of acid in alcohol.

*Method:* 10 ml of an alcoholic solution ( $> 90\%$ ) is analysed. The solution contains: 2-4 mg calcium (as  $\text{CaCl}_2$  or  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) in addition to 1 ml  $N$  acetic acid and 2 ml 1-2M  $\text{MgCl}_2$ . The solution is titrated heterometrically with a 0.04M sulfuric acid. The end-point is obtained by the intersection of the maximum density line with the last part of the titration line. Titration time 15 minutes. Error 0-2%.

## SUMMARY

An alcoholic solution of calcium chloride (2-4 mg Ca) which contains  $> 95\%$  magnesium as chloride besides other impurities can be titrated directly heterometrically with a standardized alcoholic sulfuric acid solution. The titration lasts about 15 minutes at room temperature. Error 0-2%.

## RÉSUMÉ

Une solution alcoolique de chlorure de calcium (2-4 mg Ca), renfermant  $> 95\%$  de chlorure de magnésium, et d'autres impuretés, peut être titrée hétérométriquement, directement, au moyen d'une solution alcoolique d'acide sulfurique étalon. Le titrage dure environ 15 minutes, à la température ordinaire. Erreur 0-2%.

## ZUSAMMENFASSUNG

Eine alkoholische Calciumchlorid-Lösung (2-4 mg Ca), welche abgesehen von Verunreinigungen,  $> 95\%$  an Magnesiumchlorid enthält, kann mit einer standardisierten alkoholischen Schwefelsäure titriert werden. Titrationsdauer bei Zimmertemperatur etwa 15 Minuten. Fehler 0-2%.

## REFERENCES

- <sup>1</sup> M. BOBTELSKY AND B. GRAUS, *Anal. Chim. Acta*, 9 (1953) 163; *ibid.*, 11 (1954) 253.
- M. BOBTELSKY AND B. GRAUS, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4172; *ibid.*, 76 (1954) 1536; *ibid.*, 77 (1955) 1990.
- M. BOBTELSKY AND B. GRAUS, *Bull. Research Council Israel*, 3 (1953) 82; *ibid.*, 4 (1954) 69.
- M. BOBTELSKY AND I. BAR-GADDA, *Bull. soc. chim. France*, 20 (1953) 276; *ibid.*, 20 (1953) 382; *ibid.*, 20 (1953) 687; *ibid.*, 20 (1953) 819.
- M. BOBTELSKY AND I. BAR-GADDA, *Anal. Chim. Acta*, 9 (1953) 446; *ibid.*, 9 (1953) 525.
- M. BOBTELSKY AND Y. WELWART, *Anal. Chim. Acta*, 9 (1953) 281; *ibid.*, 9 (1953) 374; *ibid.*, 10 (1954) 151; *ibid.*, 10 (1954) 156; *ibid.*, 10 (1954) 459; *ibid.*, 10 (1954) 464.
- M. BOBTELSKY AND L. BIHLER, *Anal. Chim. Acta*, 10 (1954) 260.
- M. BOBTELSKY AND M. HALPERN, *Anal. Chim. Acta*, 11 (1954) 84; *ibid.*, 11 (1954) 188.
- M. BOBTELSKY AND S. KERTES, *J. Appl. Chem.*, 4 (1954) 419; *ibid.*, 5 (1955) 125.
- M. BOBTELSKY AND E. JUNGREIS, *Anal. Chim. Acta*, 12 (1955) 248, 263, 351, 562; *ibid.*, 13 (1955) 7.
- M. BOBTELSKY AND E. JUNGREIS, *Bull. soc. chim. France*, (1955) 1161.
- <sup>2</sup> M. BOBTELSKY, *Anal. Chim. Acta*, 13 (1955) 1, 2.
- <sup>3</sup> M. BOBTELSKY AND I. BAR-GADDA, *Anal. Chim. Acta*, 9 (1953) 168.

Received June 15th, 1955



## REVUES DE LIVRES

*New Methods in Analytical Chemistry* by RONALD BELCHER AND CECIL WILSON, Chapman and Hall Ltd., London, 1955, 287 pp., 30 s.

C'est pour moi un vrai plaisir d'annoncer ce livre, écrit par deux auteurs si éminemment compétents. Comme on peut le lire dans la préface, il y a parmi les analystes une tendance de croire que tout ce qui est vraiment neuf dans le domaine de la chimie analytique doit nécessairement se rattacher aux méthodes dites physiques ou instrumentales. Les auteurs ont parfaitement réussi à nous montrer qu'également en fait de l'analyse gravimétrique et volumétrique il existe un grand nombre de nouveautés dignes de notre sérieuse attention. Successivement ils nous présentent une pléthore de réactifs nouveaux pour les dosages gravimétriques, minéraux aussi bien qu'organiques (127 pp.), des indicateurs modernes pour l'acidimétrie et pour les dosages oxidimétriques (42 pp.), des liquides moins connus pour les titrages (30 pp.), et enfin un nombre de dosages modernes gravimétriques et titrimétriques pour une sélection d'éléments. Cet ensemble constitue une collection extrêmement précieuse de données et de renseignements que jusqu'à présent on n'eût pu se procurer qu'en étudiant une littérature très vaste et en outre éparpillée. Il nous convient d'être reconnaissants aux auteurs qui se sont donné tant de peine pour nous les présenter sous une forme condensée et synthétique, et par-dessus le marché si agréablement lisible. Ajoutons qu'après chaque chapitre une liste de références nous met à même de trouver les publications originales.

Que les auteurs me permettent d'exprimer le vœu que dans une deuxième édition — qui ne doit pas se faire attendre longtemps — ils prendront un peu plus d'intérêt aux travaux non-anglosaxons. L'importance de ce livre ne se limite pas aux anglais et aux américains; il est un excellent guide pour tous les analystes du monde entier.

C. J. VAN NIEUWENBURG (Delft)

*Kolorimetrie-Photometrie und Spektrometrie, eine Anleitung zur Ausführung von Absorptions-, Emissions-, Fluoreszenz-, Streuungs-, Trübungs- und Reflexionsmessungen* von GUSTAV KORTUM, 3. neubearbeitete Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1955, 458 Seiten mit 186 Abbildungen, Ladenpreis: Ganzleinen DM 36.—.

Cette nouvelle édition a été remaniée et développée avec le soin et la minutie qui ont déjà fait le succès des autres livres du Professeur Kortum. Le chapitre introductif traite des bases fondamentales de la spectrophotométrie, du domaine d'emploi et de la précision de ces méthodes, des erreurs systématiques.

L'étude des sources de lumières, celles des cuves de l'optique, des filtres, des stabilisateurs de tension et de divers accessoires font l'objet du chapitre suivant.

Viennent ensuite les méthodes visuelles et les méthodes électriques et photographiques. Sous le nom de méthodes thermoélectriques, l'auteur étudie la spectrophotométrie infrarouge.

L'analyste trouvera dans ce livre, non seulement une documentation approfondie sur les divers appareils en usage, sur les possibilités de chacun d'eux, la précision qu'on peut en attendre, mais aussi des considérations théoriques rigoureuses sur toute la colorimétrie, la photométrie et la spectrométrie. Outre la partie purement analytique, l'auteur montre comment il est possible de déterminer la constitution des molécules au moyen des ondes électromagnétiques.

Excellent ouvrage, fort bien présenté et très complet. Précieux instrument entre les mains de ceux qui s'intéressent aux méthodes optiques et à leurs applications.

D. MONNIER (Genève)